

Eigenschaften fluorierter Aromaten an Metall/Organik-Grenzflächen



Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
dem Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

M.Sc. Christian Schmidt

aus Wermelskirchen.

Marburg/Lahn, 2012

Tag der Einreichung: 20.06.2012

Tag der Disputation: 16.07.2012

Betreuer und Erstgutachter: Prof. Dr. Gregor Witte

Zweitgutachter: Prof Dr. Michael Gottfried

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Peter Jakob und Prof. Dr. Reinhard Noack

Hochschulkennziffer: 1180

Die vorliegende Dissertation ist kumulativ verfasst. Sie beinhaltet daher eine verkürzte Darstellung der Forschungsergebnisse. Mit Ausnahme der Kapitel *Heteromolekulare Bilagen* (5) und *NEXAFS an der Fluor K-Kante* (6), deren Veröffentlichung zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit in Vorbereitung war, wurden die ausführlichen Ergebnisse bereits in folgenden Artikeln veröffentlicht:

- Jan Götzen, Christian H. Schwalb, Christian Schmidt, Gerson Mette, Manuel Marks, Ulrich Höfer and Gregor Witte:
Structural Evolution of Perfluoro-Pentacene Films on Ag(111): Transition from 2D to 3D Growth, *Langmuir* **2011**, 27(3), 993-999; Kapitel 4.1
- Christian Schmidt, Jan Götzen and Gregor Witte:
Temporal Evolution of Benzenethiolate SAMs on Cu(100), *Langmuir* **2011**, 27(3), 1025-1032; Kapitel 3.1
- Christian Schmidt, Alexander Witt and Gregor Witte:
Tailoring the Cu(100) Work Function by Substituted Benzenethiolate Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 7234-7241; Kapitel 3.2
- Manuel Marks, Christian Schmidt, Christian H. Schwalb, Tobias Breuer, Gregor Witte and Ulrich Höfer:
Temperature Dependent Structural Phase Transition at the Perfluoropentacene / Ag(111) Interface, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 1904-1911; Kapitel 4.2
- Christian Schmidt, Tobias Breuer, Stefan Wippermann, Wolf Gero Schmidt and Gregor Witte: Substrate Induced Thermal Decomposition of Perfluoro-Pentacene Thin Films on the Coinage Metals, **submitted** ; Kapitel 4.3

Die Abbildungen in den jeweiligen Kapiteln wurden in modifizierter Form aus den Veröffentlichungen übernommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Einführung	3
2.1	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)	3
2.2	Selbstassemblierende Monolagen (SAMs)	16
2.3	Perfluoropentacen (PFP)	18
3	Grenzflächenmodifikation durch aromatische Thiole	20
3.1	Benzolthiol auf Cu(100)	20
3.2	Substituierte Benzolthiole auf Cu(100)	28
4	Perfluoropentacen auf Münzmetallen	37
4.1	Wachstum und Struktur von PFP auf Ag(111)	37
4.2	Temperaturabhängiger Phasenübergang in PFP-Monolagen auf Ag(111) .	44
4.3	Substratinduzierte Zersetzung von Perfluoropentacen Monolagen auf den Münzmetallen	54
5	Hetero-molekulare Bi-Lagen	65
5.1	Untersuchung von hetero-molekularen Bi-Lagen auf Cu(110) und Au(111)	65
5.2	Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten von Ko-Strukturen	74
6	NEXAFS an der Fluor-K-Kante	78
7	Zusammenfassung und Ausblick	92
8	Summary and Outlook	95
9	Anhang I - Veröffentlichungen	104
10	Anhang II - Auswertung von NEXAFS-Spektren	149

1 Einleitung und Motivation

Molekulare Festkörper aus aromatischen Molekülen stellen ein aktuelles Forschungsgebiet dar, dessen Entwicklung in den letzten Jahren nur als rasant bezeichnet werden kann. Einige Anwendungen, wie zum Beispiel OLEDs (*Organic Light Emitting Diodes*) haben sogar in Form von Displays für Mobiltelefone bereits Einzug in die Anwenderelektronik gehalten. In anderen Bereichen der organischen Elektronik ist die Grundlagenforschung jedoch gefordert, durch ein Verständnis der physikalischen Prozesse in organischen Festkörpern zu deren Weiterentwicklung beizutragen. Als aktuell intensiv erforschtes Gebiet ist hier die Verwendung von aromatischen Molekülen in einfachen elektronischen Bauteilen wie Transistoren zu nennen. So soll zum Beispiel die Treiberelektronik von OLED-Displays langfristig ebenfalls aus organischen Molekülen aufgebaut werden. Ein bekanntes Problem solcher Bauteile sind die hohen Ladungsträgerinjektionsbarrieren an Grenzflächen. Zur Optimierung von Grenzflächen in oder an Bauteilen aus organischen Materialien werden verschiedene Strategien verfolgt. Ein vielversprechender Ansatz liegt in der Fluorierung bereits bekannter aromatischer Moleküle. Dabei werden Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt, die bei ebenfalls kleinem Atomradius die größte mögliche Elektronegativität aufweisen. Ziel der Fluorierung ist es, eine Reihe wichtiger Parameter zu beeinflussen. Hierzu gehören:

- Die Lage der Energieniveaus der organischen Halbleiter relativ zu Metallelektroden oder anderen organischen Halbleitern (*Energy Level Alignment*).
- Das Packungsmuster in organischen Kristallen, durch Erzeugung von intramolekularen Dipolmomenten.
- die Stabilität gegenüber Umgebungsbedingungen wie Luftsauerstoff, Wärme oder Feuchtigkeit.
- Die Polarität der Ladungsträger.

Dabei gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze der Beeinflussung durch Fluorierung.

1. Vor dem Aufbringen des eigentlichen organischen Halbleiters kann die Metallelektrode durch eine selbstassemblierende Monolage eines anderen organischen Moleküls manipuliert werden. Die Fluorierung soll hier dazu dienen, die Energieniveaus des Substrats an die Niveaus des organischen Halbleiters anzupassen.

1 Einleitung und Motivation

2. Durch Fluorierung werden die Eigenschaften des organischen Halbleiters direkt modifiziert und dieser ohne Zwischenschicht mit dem Metall in Kontakt gebracht.

Beide Ansätze sollen in dieser Arbeit anhand von Modellsystemen untersucht werden. Die Austrittsarbeit einer Cu(100)-Oberfläche soll durch Variation des Fluorierungsgrades einer Monolage aus Benzolthiolderivaten gezielt modifiziert werden. Es soll durch Variation des molekularen Dipolmoments bei gleichem Substrat der Zusammenhang zwischen mikroskopischen Dipolen und makroskopischer Austrittsarbeitsänderung untersucht werden.

Des Weiteren soll die Grenzfläche zwischen dem perfluorierten Analogon des bekannten organischen Halbleiters Pentacen und verschiedenen Metalloberflächen untersucht werden. Ziel ist es hierbei zu prüfen, wie sich die Fluorierung auf strukturelle und elektronische Eigenschaften, aber auch auf die Stabilität der Moleküle auswirkt.

2 Einführung

In dieser Einführung werden zwei für die vorliegende Dissertation wesentliche Aspekte beleuchtet. Zunächst wird die in dieser Arbeit angewandte Methode der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) erläutert, da es sich hierbei, aufgrund der Notwendigkeit von Synchrotron-Strahlung, um eine weniger bekannte Technik handelt. Danach werden die untersuchten Systeme anhand des aktuellen Standes der Forschung beschrieben, wobei die Unterteilung, wie auch später in der Arbeit, anhand der Wechselwirkung mit der Oberfläche vorgenommen wird. Für eine Beschreibung der in der Oberflächenphysik weit verbreiteten Techniken XPS (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie), UPS (UV-Photoelektronenspektroskopie), TDS (Thermodesorptionsspektroskopie) und LEED (Beugung niederenergetischer Elektronen) sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen (z.B. [1, 2, 3, 4, 5]).

2.1 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS)

NEXAFS ist eine sehr leistungsfähige spektroskopische Methode, die allerdings sowohl experimentell als auch in der theoretischen Beschreibung komplexer ist als beispielsweise XPS oder UPS. Dieses Kapitel soll nun dazu dienen, an die Methode heranzuführen. Dabei wird Wert darauf gelegt, Erklärungen anhand von Beispielen zu geben, die nah an den in dieser Arbeit untersuchten Systemen sind. Für eine vollständige theoretische Herleitung sowie weitere Anwendungsbeispiele sei auf das Standardwerk der NEXAFS-Spektroskopie von Joachim Stöhr verwiesen [6]. Für ein tiefergehendes Verständnis komplexer winkelabhängiger Spektren sei weiterhin auf die Dissertation von Daniel Käfer [7], die Arbeit von Trevor M. Willey [8] sowie die Kapitel 6 und 10 dieser Arbeit verwiesen. Eine Einführung in die Erzeugung von Synchrotron-Strahlung und deren andere Anwendungsmöglichkeiten findet sich zum Beispiel in [9].

Um ein Verständnis der in dieser Arbeit gezeigten NEXAFS-Untersuchungen an organischen Molekülen zu ermöglichen, soll die Technik anhand der Abbildungen 1 – 8 schrittweise erklärt werden. Begonnen wird mit der Erläuterung eines einfachen Molekülorbital-Diagramms zur Bereitstellung des Vokabulars, um letztlich zur detaillierten Erläuterung bedeckungsabhängiger experimenteller Spektren zu kommen.

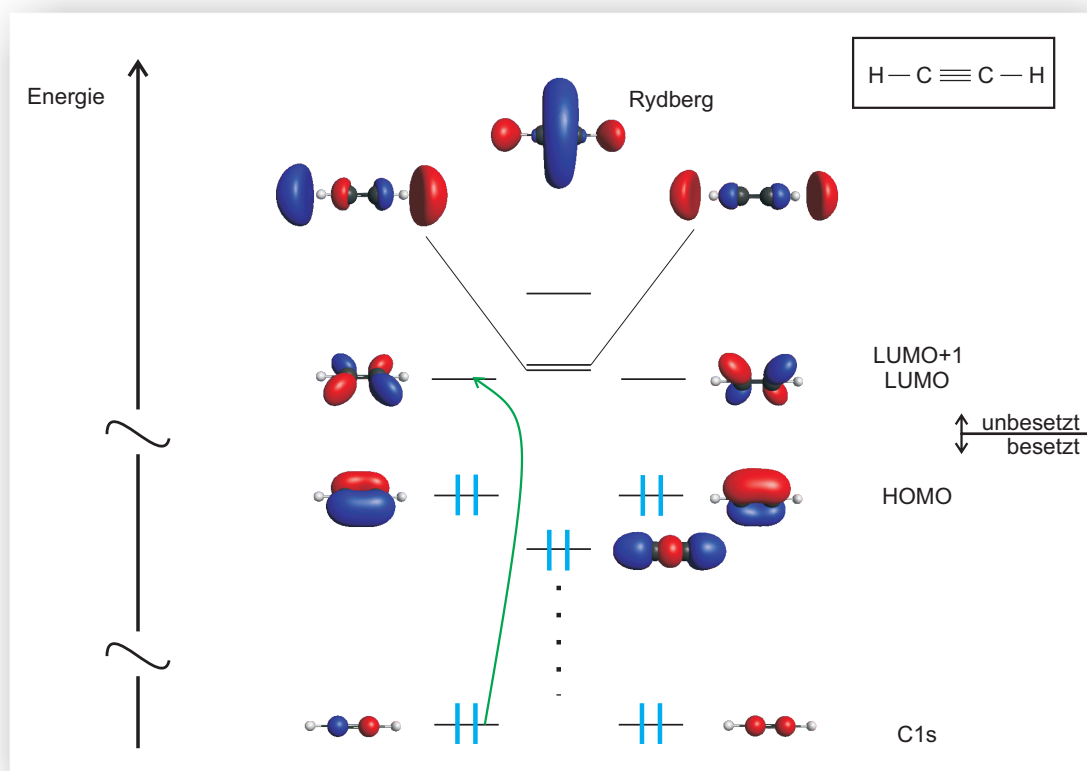


Abbildung 1: Molekülorbital-Diagramm von Ethin C_2H_2 berechnet mittels CCSD(T) auf Triple Zeta Niveau mit GAMESS

Was wird mit NEXAFS spektroskopiert?

Mit NEXAFS werden intramolekulare, elektronische Anregungen spektroskopiert. Durch Absorption hochenergetischer Photonen werden Elektronen aus einem besetzten Zustand in einen unbesetzten Zustand des Moleküls angeregt. Solch besetzte und unbesetzte Zustände sind in Abbildung 1 für das einfache Molekül Ethin (C_2H_2) dargestellt. Neben den energetisch tiefliegenden $\text{C}1s$ -Kernorbitalen, ist die sowohl chemisch als auch spektroskopisch interessante Valenzregion um das höchste besetzte Molekülorbital (*Highest Occupied Molecular Orbital*, *HOMO*) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, *LUMO*) gezeigt. Um eine einfache Zuordnung zu ermöglichen werden die Valenzorbitale häufig anhand ihres Abstands zu HOMO und LUMO bezeichnet, wobei im Grundzustand des Moleküls unbesetzte Zustände relativ zum LUMO angegeben werden und umgekehrt. Das erste energetisch unter dem HOMO liegende Orbital wird also zum Beispiel als *HOMO -1* bezeichnet. Weiterhin ist oft eine

Einteilung anhand der Symmetrie der Orbitale sinnvoll. So bezeichnet man (vereinfacht gesagt) alle Orbitale, die rotationssymmetrisch zur Bindungsachse sind, als σ -Orbitale. Orbitale, die, wie das HOMO im vorliegenden Fall aus den p -Atomorbitalen senkrecht zur Bindungsachse gebildet werden, nennt man π -Orbitale. Sind die Orbitale im Grundzustand unbesetzt (virtuell), so werden sie mit einem „*“ gekennzeichnet. Das LUMO ist demnach also ein π^* -Orbital. Anregungen im Valenzbereich (also zum Beispiel HOMO \rightarrow LUMO) können mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht werden. Mit NEXAFS hingegen werden Anregungen aus Kernorbitalen (*core-levels*) in die unbesetzten Molekül-Zustände untersucht, zum Beispiel C1s \rightarrow LUMO (grüner Pfeil in Abb. 1). In Molekülen, die andere Atome als Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, sind ebenso NEXAFS-Spektren möglich, in denen aus einem 1s-Orbital eines anderen Atoms in die unbesetzten Zustände angeregt wird (z.B. N1s, O1s oder F1s). Dadurch ist NEXAFS gleichzeitig sensitiv für Eigenschaften der Kernniveaus (Informationen ähnlich zu XPS) und auch für die Eigenschaften unbesetzter Valenzorbitale (wie UV-Vis oder IPES¹). Die Kombination aus rotationssymmetrischen Anfangszuständen (1s) und gerichteten Endzuständen (σ^* oder π^*) ermöglicht zudem eine Analyse der Molekülorientierung, wie später in diesem Kapitel erläutert wird. Prinzipiell sind auch Anregungen aus anderen, nicht s-artigen Rumpforbitalen möglich, die Auswertung ist aber ungleich komplexer.

Wie kommt ein NEXAFS-Spektrum zustande?

Um eine resonante Anregung erreichen zu können, ist es notwendig, die Anregungsenergie zu variieren. Da der energetische Abstand der Kernniveaus zu den unbesetzten Orbitalen schon an der Kohlenstoff-K-Kante etwa 285 eV beträgt, wird durchstimmbare Röntgenstrahlung benötigt, weshalb NEXAFS nur an Synchrotron-Strahlungsquellen möglich ist. Stimmt man nun die Photonenenergie zum Beispiel nahe der Kohlenstoff-K-Kante durch, so ist Ionisationspotential (IP) eine entscheidende Energie-Schwelle (siehe Abb. 2). In einem einfachen Bild findet für Energien, die kleiner sind als das IP, keine Photoemission statt, da die Energie nicht ausreicht, um ein Elektron aus der Probe heraus zu lösen (Abb. 2, a). Erreicht die Photonenenergie das IP, steigt die Absorption sprunghaft an, da nun Elektronen ins Vakuum angeregt werden können (Abb. 2, b). Es ergibt sich im Spektrum die K-Kante, deren Höhe ein Maß für die Bedeckung der untersuchten Probe mit Kohlenstoff darstellt. Zur besseren Vergleichbarkeit werden

¹Inverse Photoelektronenspektroskopie.

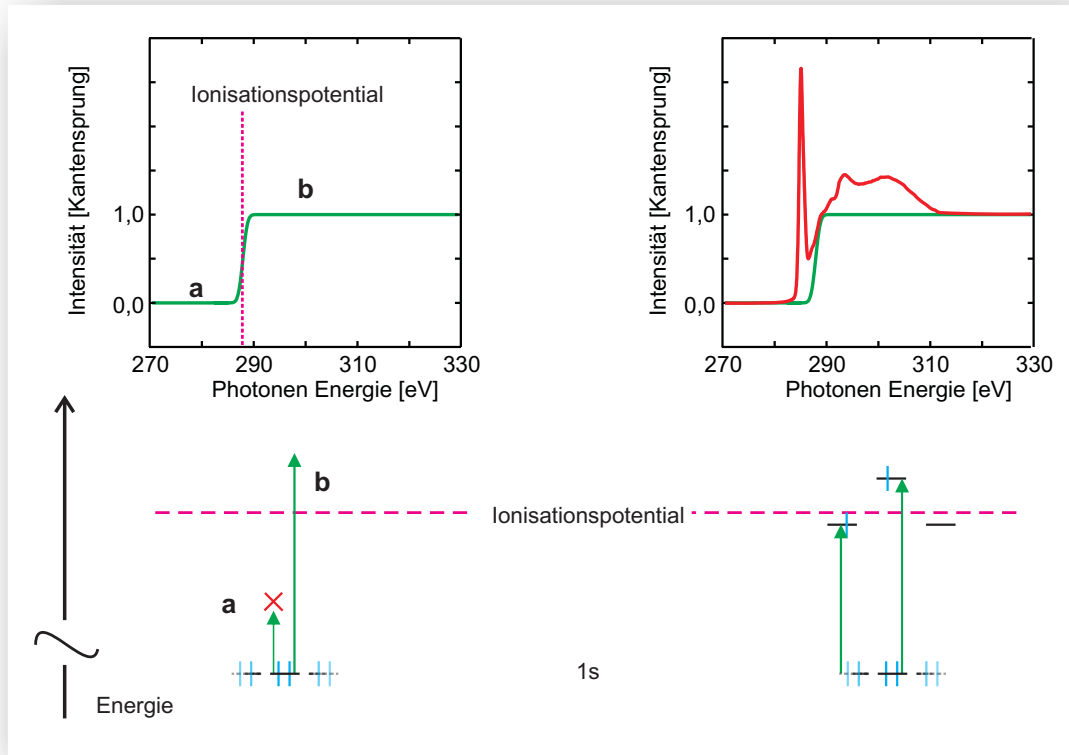


Abbildung 2: Zur Entstehung von NEXAFS-Spektren.

NEXAFS-Spektren häufig auf die Höhe dieser Kante normiert, sodass sich die Einheit „Kantensprung“ ergibt. Die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale, wie sie in Abbildung 1 gezeigt sind, liegen in ihrer Energie typischerweise nahe am IP, sodass resonante Anregungen in diese freien Zustände als Feinstruktur an der Kante auftreten (siehe Abb. 2 rechts). Die Summe aus dem Kantensprung und der Feinstruktur ergibt das NEXAFS-Spektrum (siehe Abb. 2, rot). Typischerweise liegen die π^* -Orbitale unterhalb des IP, während die σ^* -Orbitale oberhalb des IP liegen. Dies hat Auswirkungen auf die Lebensdauer der angeregten Zustände. Gebundene Zustände (meist π^*) führen durch lange Lebensdauern im Bereich von 10^{-15} bis 10^{-14} s zu sehr scharfen Resonanzen, deren Breite im Spektrum somit durch die apparative Auflösung ($\approx 0,3$ eV) bestimmt ist. Im Gegensatz dazu sind σ^* -artige Zustände oberhalb des IP zumeist so kurzlebig (10^{-17} bis 10^{-16} s), dass ihre Breite aufgrund der Unschärferelation mehrere Elektronenvolt beträgt [6].

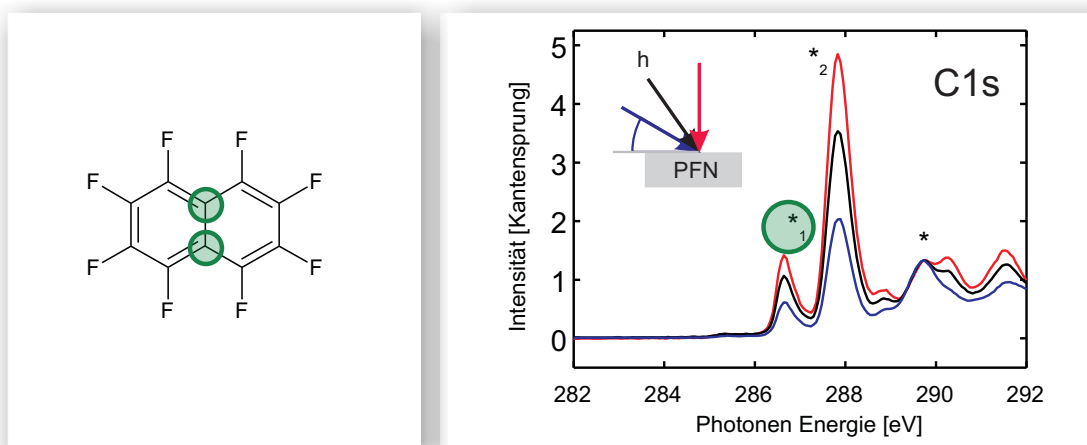


Abbildung 3: Einfluss des Anfangszustands.

Links: Die Valenzstrichformel von Perfluoronaphthalin, Kohlenstoffatome, die nicht direkt an Fluor binden, sind grün hinterlegt. Rechts: NEXAFS-Spektren von PFN-Multilagen, gemessen an der Kohlenstoff-K-Kante. Die Anregung ins LUMO ist durch die unterschiedlichen Bindungsenergien der C1s-Anfangszustände aufgespalten. Der im eingesetzten Schema gezeigte Farbcode für den Einfallswinkel θ der Strahlung wird in der gesamten Arbeit verwendet (blau=30°, schwarz=55°, rot=90°).

Wie wirken sich chemische Verschiebungen der 1s-Orbitale aus?

In der XP-Spektroskopie macht man sich zunutze, dass die relative Lage der besetzten Orbitale unter anderem von der chemischen Umgebung abhängt. So unterscheiden sich die C1s-Bindungsenergien der in Abbildung 3 markierten Kohlenstoffatome von denen der anderen Kohlenstoffatome im Perfluoronaphthalin (PFN) im XPS um etwa 1,5 eV. Durch die große Elektronegativität von Fluor werden Elektronen von all jenen Kohlenstoffatomen, die an Fluor gebunden sind, „weggezogen“, sodass die C1s-Elektronen eine größere effektive Kernladung spüren und folglich fester gebunden sind. Da die C1s-Zustände die Anfangszustände (*initial-states*) in C1s-NEXAFS-Spektren sind, wirkt sich dies auch auf die NEXAFS-Signatur aus. Der Energieunterschied zwischen den nun unterschiedlichen C1s-Atomorbitalen und den für beide Kohlenstoffspezies gleichen unbesetzten Molekülorbitalen, führt zu einer Aufspaltung der C1s \rightarrow LUMO-Anregung in die Signale π^*_1 und π^*_2 . Dies bedeutet gleichzeitig auch, dass es nun innerhalb eines Spektrums zwei verschiedene K-Kanten zu beachten gibt, was die Auswertung der σ^* -Resonanzen in diesem Bereich erschweren kann.

Die mit XPS zugängliche chemische Information ist also auch in NEXAFS-Spektren

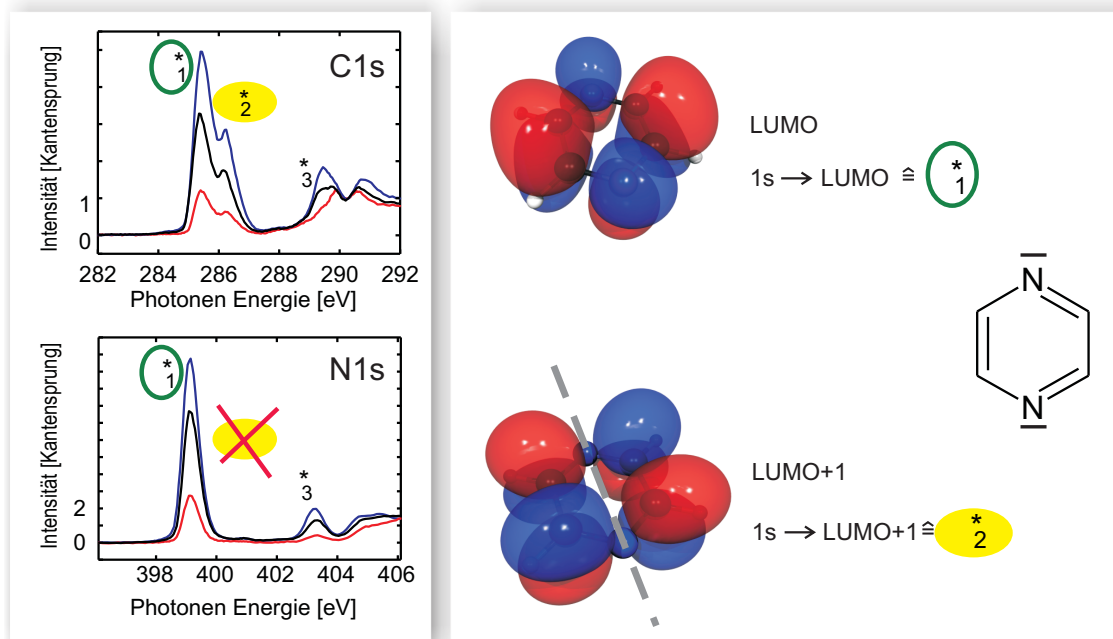


Abbildung 4: Einfluss des Endzustands.

Links: NEXAFS-Spektren von Pyrazin Multilagen, gemessen an der Kohlenstoff- und Stickstoff-K-Kante. Rechts: Darstellungen der ersten unbesetzten Molekülorbitale, die mit DFT (B3LYP/aug-cc-pVTZ) berechnet wurden. Die Valenzstrichformel von Pyrazin verdeutlicht die hohe Symmetrie des Moleküls.

enthalten. Sie wird aber häufig von anderen Effekten überlagert, sodass, obgleich wie hier für PFN oft möglich, eine Interpretation meist schwieriger ist als in XP-Spektren. Solche überlagernden Effekte sind zum Beispiel Endzustandseffekte (*final-state-effects*).

Wie können sich Endzustandseffekte auswirken?

Wie bereits im Molekülorbital-Diagramm von Ethin (vgl. Abb. 1) ersichtlich, gibt es, durch die Knotenebenen der Molekülorbitale, Bereiche des Moleküls, in denen die Wahrscheinlichkeitsdichte einzelner Zustände (Wellenfunktionen) praktisch Null ist. Dies kann Auswirkungen auf die Intensitäten einzelner NEXAFS-Signale haben. Die Wahrscheinlichkeit einer Anregung, und damit die Intensität der betreffenden Bande, hängt vom Überlappintegral des Anfangs- und Endzustands ab. Dies kann man sehr eindrucksvoll am Beispiel der NEXAFS-Spektren von Pyrazin ($C_4N_2H_4$) sehen. Das in Abbildung 4 gezeigte Molekül ist symmetrisch und enthält neben Wasserstoffatomen je vier

chemisch äquivalente Kohlenstoffatome sowie zwei chemisch äquivalente Stickstoffatome. Eine Aufspaltung der $C1s$ -Signale, wie für PFN, findet aufgrund der Äquivalenz nicht statt und so kann die Schulter π^*_2 im $C1s$ -NEXAFS-Spektrum (Abb. 4) dem Übergang $C1s \rightarrow LUMO+1$ zugeordnet werden, während π^*_1 aus dem Übergang $C1s \rightarrow LUMO$ resultiert. Die beiden Stickstoffatome des Moleküls sind ebenfalls äquivalent, weshalb auch hier keine Aufspaltung zu erwarten ist, wenn man Spektren an der Stickstoff-K-Kante aufnimmt. Solche $N1s$ -NEXAFS-Spektren sind ebenfalls in Abbildung 4 gezeigt. Man erkennt deutlich, dass hier kein Signal der $N1s \rightarrow LUMO+1$ -Anregung auftritt. Der Grund hierfür liegt in der Form des $LUMO+1$, das neben dem Spektrum in Abbildung 4 dargestellt ist. Die beiden Stickstoffatome liegen genau auf der grau gestrichelt eingezeichneten Knotenlinie, sodass der Überlapp des $N1s$ -Anfangszustands mit dem $LUMO+1$ Null ist. Neben dem hier dargestellten Extremfall können der Überlapp und damit die Intensität für verschiedene Atompositionen im Molekül unterschiedlich sein, sodass die Signalintensitäten in NEXAFS-Spektren die Stöchiometrie, im Gegensatz zu XPS, nur für sehr symmetrische Moleküle widerspiegeln.

Ein weiterer wichtiger Endzustandseffekt beruht auf dem Einfluss des Kernlochs. Anregungen aus den $1s$ -Orbitalen verschiedener Atome des Moleküls in die gleichen unbesetzten Orbitale führen zu unterschiedlichen Endzuständen. Die ohnehin durch die Besetzung veränderte Geometrie des Endzustands wird durch unterschiedliche Kernlöcher zusätzlich verzerrt. Dieser Effekt tritt im Vergleich von $C1s$ - und $F1s$ -Spektren von Perfluoropentacen deutlich hervor und wird in Kapitel 6 diskutiert. Die Verzerrung des Endzustandes durch die Anregung ist im übrigen auch der Grund dafür, dass eine zuverlässige Simulation von NEXAFS-Spektren explizit die angeregten Zustände betrachten muss, was die quantenchemischen Rechnungen für große Moleküle sehr aufwendig macht.

Warum können aus NEXAFS-Spektren Informationen über die Orientierung eines Moleküls gewonnen werden?

Bei der verwendeten Synchrotron-Strahlung handelt es sich um Dipolstrahlung. Damit gilt für die Übergänge von den $1s$ -Atomorbitalen in die unbesetzten Molekülorbitale die Auswahlregel $\Delta l = +1$. Die so erreichbaren p -artigen Molekülorbitale sind, im Gegensatz zu den $1s$ -Orbitalen, nicht kugelsymmetrisch, sodass das Übergangsmatrixelement gerichtet ist und in die Richtung des dem Endzustand zugrunde liegenden p -Orbitals

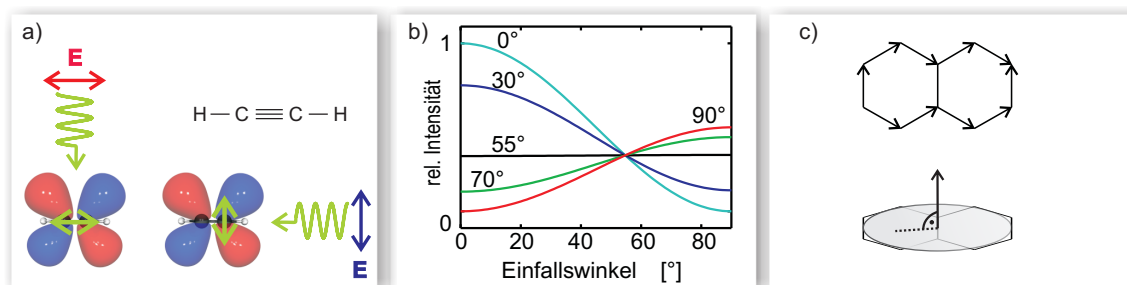


Abbildung 5:

Der Ursprung des Dichroismus von π^* -Resonanzen liegt in der Anisotropie des Übergangsdipolmoments (a). Teilbild b) zeigt den Dichroismus einer π^* -Resonanz für verschiedene molekulare Orientierungen. Das Übergangsdipolmoment von π^* -Anregungen steht bei aromatischen Molekülen senkrecht auf der Molekülebene, während σ^* -Übergangsdipolmomente in der Ebene liegen (c).

zeigt². Die Intensität I des Übergangs ist proportional zum Quadrat des Skalarprodukts des elektrischen Feldvektors \mathbf{E} und des Übergangsdipolmomentes \mathbf{T} . Daraus ergibt sich eine \cos^2 -Abhängigkeit vom Winkel θ zwischen dem Vektor entlang des Endorbitals und dem Feldvektor der einfallenden Strahlung:

$$I \propto |\mathbf{E} \cdot \mathbf{T}|^2 \propto \cos^2 \theta.$$

Für ein π^* -Orbital des zuvor erläuterten Ethin lässt sich dies anschaulich nachvollziehen. In Abbildung 5a ist noch einmal das Ethin LUMO dargestellt. Linear polarisierte Strahlung, deren E-Feld parallel zur Bindung und damit senkrecht zum π^* -Orbital steht, vermag es nicht ein Elektron aus einem der C1s-Orbitale in das π^* -Orbital anzuregen (Abb. 5a, rot). Hingegen findet man maximale Intensität für Strahlung, deren E-Feld die gleiche Orientierung wie das π^* -Orbital aufweist (blau). Damit ergeben sich, für verschiedene Orientierung des Endorbitals relativ zur Probenoberfläche, die in Abbildung 5b gezeigten winkelabhängigen Intensitätsverläufe (Dichroismen). Die unterschiedlichen möglichen Übergangsdipolmomente der einzelnen unbesetzten Molekülorbitale haben unterschiedliche Symmetrien (siehe Abb. 5c). So lassen sich im Falle von Acenen die Übergangsdipolmomente der σ^* -Orbitale als Vektoren entlang der σ -Bindungen beschreiben, während die π^* -Orbitale durch einen senkrecht auf der Molekülebene stehen-

²Für eine Herleitung der auch in dieser Arbeit verwendeten Formeln sei auf die Kapitel 3.6 und 9 in [6] verwiesen.

den Vektor charakterisiert sind. Der Dichroismus der σ^* - und π^* -Anregungen ist daher typischerweise invers. In dieser Arbeit versteht sich der Einfallswinkel θ (vgl. Abb. 3) der Strahlung immer relativ zur Probenoberfläche, da der genannte Winkel so experimentell leicht zu definieren ist und gleichzeitig den Winkel angibt, den das E-Feld mit dem Normalenvektor der Oberfläche \mathbf{e}_z einschließt. Angaben molekularer Orientierungen beziehen sich immer auf den Winkel α (vgl. Abb. 6), den Winkel, den das Molekül zur Oberfläche einnimmt (und damit auch \mathbf{T}_{π^*} zu \mathbf{e}_z).

So definiert zeigt Abbildung 5b die Dichroismen für unterschiedliche molekulare Orientierungen α eines Moleküls. Für ein Molekül wie PFN oder Pyrazin ist also, wenn es flach auf der Oberfläche liegt ($\alpha=0^\circ$), die Intensität der π^* -Resonanzen am größten unter streifendem Einfall. Steht das Molekül hingegen aufrecht auf der Oberfläche ($\alpha=90^\circ$) zeigen die π^* -Resonanzen unter senkrechtem Lichteinfall die größte Intensität. Für die meisten in dieser Arbeit untersuchten Systeme gibt es aufgrund der mindestens dreizähligen Symmetrie der Substrate keine Abhängigkeit der Intensität von der azimuthalen Orientierung der Moleküle. Für Substrate mit niedrigerer Symmetrie muss die Azimutabhängigkeit allerdings, wie in [6], Kap. 9.3 beschrieben, beachtet werden.

NEXAFS am Beispiel eines Benzolthiolat-Films ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{Cu}$)

Der beschriebene Dichroismus sowie ein Anfangszustandseffekt und ein Endzustandseffekt, lassen sich sehr schön am System Benzolthiol (BT) auf Kupfer verdeutlichen, welches in dieser Arbeit untersucht wurde. Die Eigenschaften dieses Systems werden in Kapitel 3.1 sowie in der Veröffentlichung [10] im Anhang eingehend beschrieben. Wichtig ist an dieser Stelle nur, dass BT-Moleküle ihre Orientierung relativ zur Oberfläche in Abhängigkeit von der Bedeckung ändern. Wie in Abbildung 6 gezeigt, liegt ein BT-Molekül, welches keine direkten Nachbarn hat, flach auf der Oberfläche. Die Auswertung des Dichroismus der in Abbildung 6a gezeigten C1s-NEXAFS-Spektren, liefert einen Winkel von $\alpha=0^\circ$, da die Intensität der π^* -Resonanzen unter streifendem Einfall (blau) maximal ist, während die π^* -Resonanzen unter senkrechtem Einfall (rot) keine Intensität zeigen. Erhöht man die Bedeckung, führt die einsetzende Bildung von dicht gepackten Inseln dazu, dass der Dichroismus sich ändert (Abb. 6b). Da NEXAFS über große Bereiche mittelt, gibt es nun Beiträge beider Orientierungen. Der aus der quantitativen Auswertung resultierende Winkel beträgt $\alpha=43^\circ$.³ Für vollständige Bedeckung mit

³Dies ist mittels NEXAFS nicht von einem Film zu unterscheiden, in dem alle Moleküle eine gemeinsame Orientierung von $\alpha=43^\circ$ einnehmen.

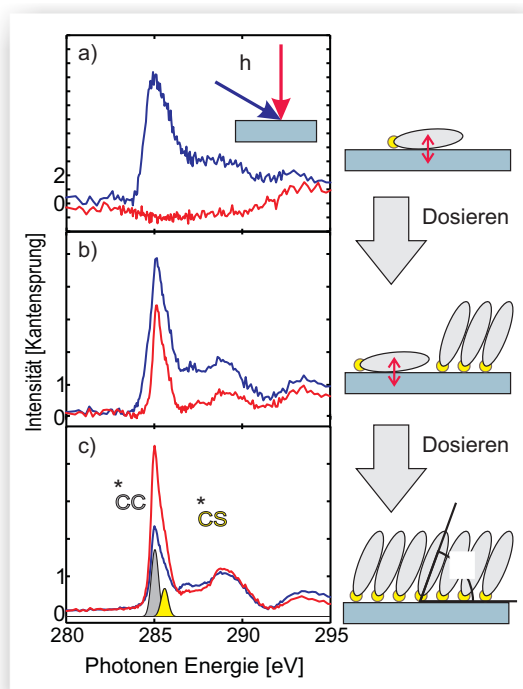


Abbildung 6:

NEXAFS-Spektren von Benzolthiol (siehe Kap. 3.1). Mit zunehmender Bedeckung richten sich die Moleküle auf, da so mehr Platz für kovalente Bindungen zum Substrat ist und gleichzeitig die intermolekulare Wechselwirkung maximiert wird (siehe Kap. 3.1). In Teilbild c) wird deutlich, dass die Asymmetrie der π^* -Resonanz durch den Beitrag des Kohlenstoffatoms verursacht wird, das an das Schwefelatom des Moleküls gebunden ist (gelb hinterlegtes Signal).

einem dicht gepackten Film ergibt die quantitative Auswertung schließlich einen Winkel von $\alpha = 69^\circ$ (Abb. 6c). Da die Moleküle ein Schwefelatom enthalten (über das sie an die Oberfläche gebunden sind), gibt es ein Kohlenstoffatom, dessen $C1s$ -Orbital aufgrund der höheren Elektronegativität von Schwefel eine größere Bindungsenergie aufweist. Dies führt zu der asymmetrischen Verbreiterung, die in allen Spektren sichtbar ist, ein schwacher, aber signifikanter Anfangszustandseffekt. Eine Veränderung des Endzustands lässt sich in den Spektren für niedrige Bedeckungen erkennen. Durch eine zusätzliche schwache Wechselwirkung der π^* -Orbitale mit der Metalloberfläche kommt es im Falle liegender Moleküle zu einer signifikanten Verbreiterung der Signale.

Was wird gemessen?

Statt, wie zunächst naheliegend, direkt die Absorption von Röntgenphotonen zu messen ist es vorteilhaft, eine indirekte Detektionsmethode zu verwenden. Bisher wurde nur die NEXAFS-Anregung diskutiert, diese erzeugt allerdings ein instabiles Kernloch (Abb. 7 (1)), das schnell durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt wird (2). Die dabei freiwerdende Energie wird bei leichten Elementen wie Kohlenstoff typischerweise als kinetische Energie auf ein Auger-Elektron übertragen, das daraufhin

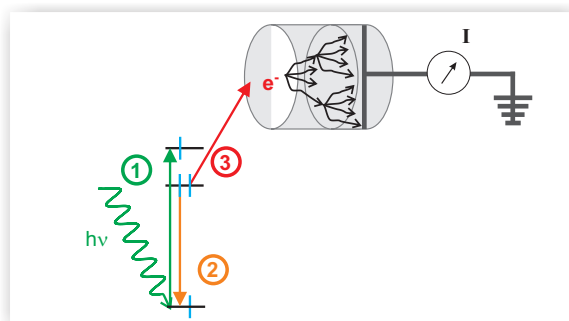


Abbildung 7: Das Detektionsverfahren. Wenn die einfallende Röntgenstrahlung die passende Energie hat, um in einen unbesetzten Zustand anzuregen, entstehen besonders viele Kernlöcher (1). Diese werden durch den Auger-Prozess aufgefüllt (2) und die Auger-Elektronen, die so die Probe verlassen, werden mittels Kanalplatten vervielfacht (3). Der resultierende Strom, der vom Detektor gegen Masse abfließt, dient als Messsignal.

die Probe verlässt (3). Solche Auger-Elektronen sind mittels eines Kanalplattendetektors wesentlich leichter zu detektieren als die Absorption der Röntgenstrahlung. Außerdem führt die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen (wenige Nanometer in organischen Molekülschichten) zu einer erhöhten Oberflächensensitivität. Häufig wird die Oberflächensensitivität weiter erhöht, indem am Detektor ein Gegenfeld angelegt wird, um mehrfach gestreute Elektronen aus tieferen Probenschichten zurückzuhalten. So wird an der Kohlenstoff-K-Kante typischerweise ein Gegenfeld von 150 eV angelegt. Diesen Betriebsmodus nennt man daher *Partial Electron Yield (PEY)* im Gegensatz zur Detektion ohne Gegenfeld, *Total Electron Yield (TEY)*. Insbesondere für Multilagproben ist die Oberflächensensitivität praktisch irrelevant und da mehrfach gestreute Sekundärelektronen einen großen Beitrag an der Gesamtzahl der die Probe verlassenden Elektronen haben, kann es sinnvoll sein, das Gegenfeld kleiner als 150 eV zu wählen. Der TEY birgt allerdings ein nicht zu unterschätzendes Problem⁴: Da während einer NEXAFS-Messung das Ionisationspotential des spektroskopierten Anfangszustands überschritten wird, findet direkte Photoemission statt. Deren Detektion über Auger-Elektronen führt, wie beschrieben, zu der Absorptionskante im Spektrum. Reduziert man das Gegenfeld aber auf sehr kleine Werte, so taucht das C1s-Signal als zusätzliches Signal im Spektrum auf, wobei die Position linear vom Gegenfeld abhängt. Dies kann die quantitative Auswertung des Dichroismus stören, weshalb das Gegenfeld mindestens so groß gewählt werden sollte, dass das C1s-Signal nicht direkt detektiert wird (also $U_{GGF} > E_{hv}^{max} - IP$).

⁴Dieses Problem fiel bei Messungen resonanter Photoemission (XPS während NEXAFS) besonders auf. Entsprechende Messungen sind aktueller Forschungsgegenstand und werden später in der Dissertation von Tobias Breuer diskutiert.

Welche typischen Schwierigkeiten treten auf?

Neben experimentellen Schwierigkeiten sowie speziellen Problemen einzelner Proben (z.B. Inhomogenitäten) gibt es zwei Schwierigkeiten von generellem Charakter, die bei vielen organischen Filmen eine Rolle spielen können. Das häufigste Problem ist die immanente Komplexität von NEXAFS-Spektren großer Moleküle, die zu Fehlinterpretationen führen kann (vgl. Kap. 6). Die in diesem Kapitel als Beispiele verwendeten Systeme wurden bewusst so gewählt, dass einzelne Aspekte von NEXAFS-Spektren deutlich zu erkennen sind. Man kann sich aber leicht vorstellen, dass NEXAFS-Spektren großer Moleküle, in denen alle Effekte gleichzeitig auftreten, sehr komplex werden. Selbst ein aufgrund seiner Symmetrie noch verhältnismäßig einfaches Molekül wie Pentacen (PEN) weist bereits ein im Detail sehr komplexes NEXAFS-Spektrum auf. In Abbildung 8 ist das NEXAFS-Spektrum von PEN in der Gasphase gezeigt und nebenstehend die Zuordnung der Resonanzen für den Detailbereich um die π^* -Resonanzen. Selbst ohne σ^* -Anregungen (die oberhalb von 288 eV liegen) können durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen nicht weniger als 13 Resonanzen zugeordnet werden. Dies liegt zum einen daran, dass drei Endzustände im relevanten Energiebereich liegen (LUMO bis LUMO+2) und zum anderen daran, dass NEXAFS so sensitiv ist, dass auch kleinste Unterschiede der Anfangszustände eine Rolle spielen. In Abbildung 8 sind die sechs inäquivalenten Kohlenstoffatome nummeriert. Obwohl kein elektronegatives Element im Molekül enthalten ist, führt allein die Position innerhalb des Moleküls bereits zu unterschiedlichen Bindungsenergien der Anfangszustände. Gleichzeitig sind auch die relativen Intensitäten der π^* -Anregungen für jedes Atom unterschiedlich, da die unbesetzten Orbitale nicht mit allen Atomen den gleichen Überlapp aufweisen. Informationen über die Orientierung von Molekülen können auch ohne ein genaues Verständnis einzelner Resonanzen gewonnen werden, solange der Charakter des Übergangsdipolmomentes bekannt ist. Aber das Beispiel zeigt sehr deutlich, wie schwierig die Auswertung von NEXAFS-Spektren sein kann, insbesondere wenn noch keine simulierten Spektren vorliegen. Die Situation kann für Monolagen auf Metallen weiterhin verkompliziert werden, wenn eine Wechselwirkung mit dem Metall zum Beispiel die π^* -Orbitale beeinflusst. Trotz vollkommen flacher Adsorptionsgeometrie wird durch Hybridisierung mit Metallzuständen, zum Beispiel für flach liegendes Benzol auf Pt(111), Intensität unter senkrechtem Einfall der Strahlung beobachtet [11].

Eine Möglichkeit, NEXAFS-Spektren zumindest teilweise auch ohne quantenchemische Rechnungen zu interpretieren, ist im Kapitel 6 dieser Arbeit dargestellt. Es emp-

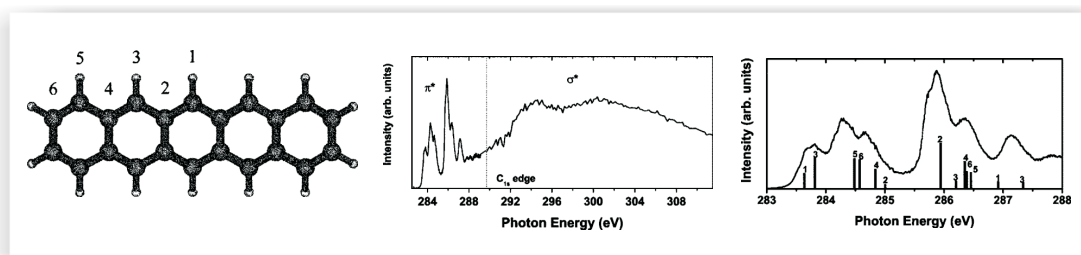


Abbildung 8: Zuordnung der NEXAFS-Resonanzen von Pentacen. Die Abbildungen wurden übernommen aus der Arbeit von M. Alagia u.a. [12].

fehlt sich auch berechnete Spektren sorgsam mit einer großen Basis experimenteller Daten zu vergleichen, da gerade für große Moleküle mit Heteroatomen und komplexen inter-molekularen Wechselwirkungen (z.B. Perfluoropentacen (PFP)) die Möglichkeiten der Quantenchemie an ihre Grenzen stoßen.

Ein weiteres wichtiges Problem sind Strahlenschäden. Während der Messung von NEXAFS-Spektren werden gezielt antibindende Molekülorbitale besetzt. Neben der Möglichkeit sofort über die Aussendung eines Auger-Elektrons in den Grundzustand zu relaxieren, ist damit der Bruch einer so geschwächten Bindung durchaus möglich. Die Vielzahl an Sekundärelektronen, die zudem durch den Prozess entsteht, kann ebenso durch Valenzanregungen zu chemischen Veränderungen führen. Es sollte daher immer darauf geachtet werden, ob Spektren, die nach längerer Illumination der Probe aufgenommen werden, noch identisch zu den ersten aufgenommenen Spektren sind. Auch in der vorliegenden Arbeit wurden zum Teil Strahlenschäden beobachtet. Diese sind in Kapitel 4.3 und der korrespondierenden Veröffentlichung im Anhang diskutiert.

Welche konkreten Schritte sind bei der Auswertung von NEXAFS-Spektren wichtig?

In Kapitel 6 dieser Arbeit findet sich die Auswertung von NEXAFS-Spektren an der Fluor-K-Kante. Die zugrunde liegende Vorgehensweise ist unter Auflistung aller wichtigen Schritte bei der Auswertung von NEXAFS-Spektren im Anhang II der vorliegenden Arbeit beschrieben.

2.2 Selbstassemblierende Monolagen (SAMs)

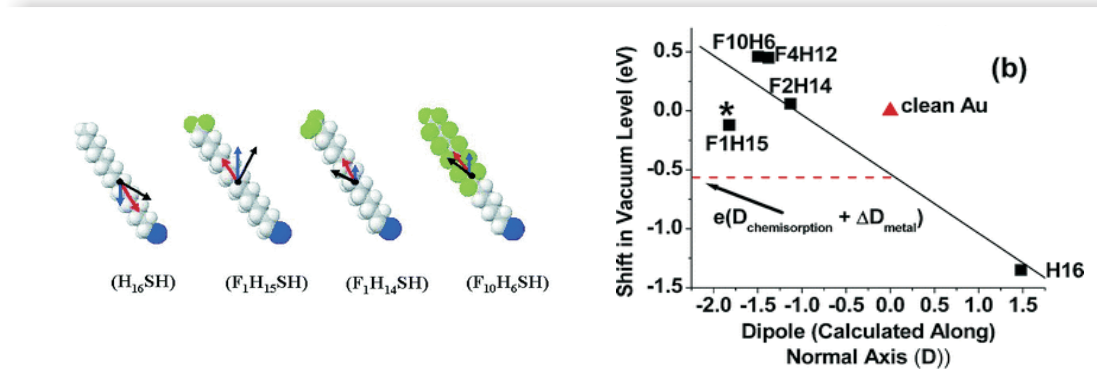


Abbildung 9: Beeinflussung der Austrittsarbeit einer Goldoberfläche durch teilfluorier- te Alkanthiole. Die Abbildungen wurden der Arbeit von Armstrong und Mitarbeitern entnommen [13].

Durch SAMs ist es möglich, die Oberflächeneigenschaften von Metallen, aber auch Oxiden oder Halbleitern auf vielfältige Weise zu beeinflussen. Von einfachen Änderungen der Benetzbarkeit bis hin zu komplexen Funktionalisierungen für Sensoren oder Biokompatibilitäten wurden verschiedenste Anwendungen demonstriert [14]. Im Zusammenhang mit organischen Halbleitern ist besonders die Möglichkeit Austrittsarbeiten zu verändern von großem Interesse, weil damit die Energieniveaus von Substraten an die der organischen Halbleiter angepasst werden können. So zeigten Armstrong und Mitarbeiter bereits 2003, dass die Austrittsarbeit einer Goldoberfläche durch teilfluorierte Alkanthiol-SAMs verändert werden kann [15] und erweiterten ihre Studien später auch auf Silberoberflächen [13]. Abbildung 9 zeigt einige der verwendeten Alkanthiole, wobei Fluoratome grün dargestellt sind. Schon in dieser Studie wurde ein Zusammenhang zwischen molekularen Dipolmomenten und der Änderung der Austrittsarbeit festgestellt.

Die Anpassung der Austrittsarbeit durch Alkanthiol-SAMs weist allerdings auch einen entscheidenden Nachteil auf. Eine rein energetische Betrachtung, im Sinne einer Energieniveaueinstellung zur Absenkung von Ladungsträgerinjektionsbarrieren, greift hier zu kurz, da Alkanthiole eine sehr große Bandlücke aufweisen. So kann zwar eine Anpassung der Austrittsarbeit erfolgen, zugleich wird aber ein Isolator zwischen Metall und organischen Halbleiter gebracht. Dies führt zu hohen Ladungsträgerinjektionsbarrieren. Technologisch wesentlich interessanter sind daher SAMs aus aromatischen Molekülen. So

konnte zum Beispiel durch Beschichtung einer Goldelektrode mit perfluoriertem Benzolthiol die Charakteristik eines organischen Feldeffekttransistors deutlich verbessert werden [16].

In der vorliegenden Arbeit soll das Konzept der Verwendung fluorierter SAMs zur Veränderung der Austrittsarbeit eines Metallsubstrats anhand aromatischer Moleküle angewandt werden. Dabei wird, aufbauend auf den Erkenntnissen von Armstrong und Mitarbeitern, in in drei Punkten über bisherige Studien hinausgegangen:

1. Zur Verringerung der intrinsischen Barriere des SAMs werden **aromatische Thiole** verwendet.
2. Das Modellsystem wird so gewählt, dass zusätzlich zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften eine **vollständige strukturelle Charakterisierung** möglich ist. Damit soll ein quantitativer empirischer **Zusammenhang zwischen mikroskopischen Eigenschaften und makroskopischen Austrittsarbeitänderungen** hergestellt werden.
3. Ein besonderes Augenmerk soll auf die **Stabilität der SAMs** gerichtet werden.

2.3 Perfluoropentacen (PFP)

Als einer der Schlüsselfaktoren für die Halbleitereigenschaften eines organischen Kristalls gilt die Kopplung von π -Systemen innerhalb dieses Kristalls. In der Tat sind die delokalisierten π -Elektronen der einzelnen Moleküle verantwortlich für die kleine Bandlücke großer Acene. Da jedoch selbst bei Pentacen (PEN), dessen Dünnschichten eine sehr hohe Ladungsträgermobilität aufweisen, eine direkte $\pi - \pi$ -Wechselwirkung weder spektroskopisch noch anhand der Kristallstruktur festgestellt werden kann, stellte Stefan Grimme in einem Artikel [17] in der deutschen Ausgabe der *Angewandten Chemie* die Frage: „Gibt es nicht-kovalente $\pi - \pi$ -Stapelwechselwirkungen wirklich?“ Die Antwort auf diese Frage, die in dem Artikel anhand von quantenchemischen Rechnungen gegeben wird, lautet weder *Ja* noch *Nein*. Tatsächlich findet man für kleine Systeme wie Benzol keine Wechselwirkung, die sich als $\pi - \pi$ -Stapelwechselwirkung bezeichnen ließe, während für große Acene wie Pentacen Hinweise auf einen Beitrag zur Dimerstabilisierung durch Korrelationseffekte der π -Elektronen vorliegen. Die Wechselwirkung von Acen-Molekülen mit anderen Molekülen sowie Oberflächen beruht auf einem komplizierten Wechselspiel von elektrostatischen und Van-der-Waals-Kräften und einem darüber hinaus gehenden, schwer zu quantifizierenden, Beitrag der π -Elektronen.

Die Fluorierung von PEN erschien zunächst besonders deshalb interessant, weil durch die große Elektronegativität der Fluoratome erreicht wird, dass aus dem Lochleiter PEN ein Elektronenleiter wird. Gleichzeitig verspricht die Fluorierung eine größere Stabilität gegenüber Umgebungseinflüssen wie Luftsauerstoff. Vor dem beschriebenen Hintergrund des großen Interesses an $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen ist PFP aber vor allem interessant, weil bei praktisch identischer Struktur eine vollkommen veränderte Elektronendichteverteilung vorliegt. Dies ist an der in Abbildung 10 gezeigten elektrostatischen Potentialfläche deutlich zu erkennen. Die großen Erwartungen an die Eigenschaften lassen sich daran ablesen, dass, obwohl PFP erst seit wenigen Jahren und nur in geringen Mengen verfügbar ist, eine Suche im *Web of Knowledge* bereits 54 Artikel findet. Aus den genannten Gründen wird PFP aber meist nur als interessantes System genannt, die Anzahl an Studien in denen tatsächlich PFP untersucht wurde ist deutlich kleiner.

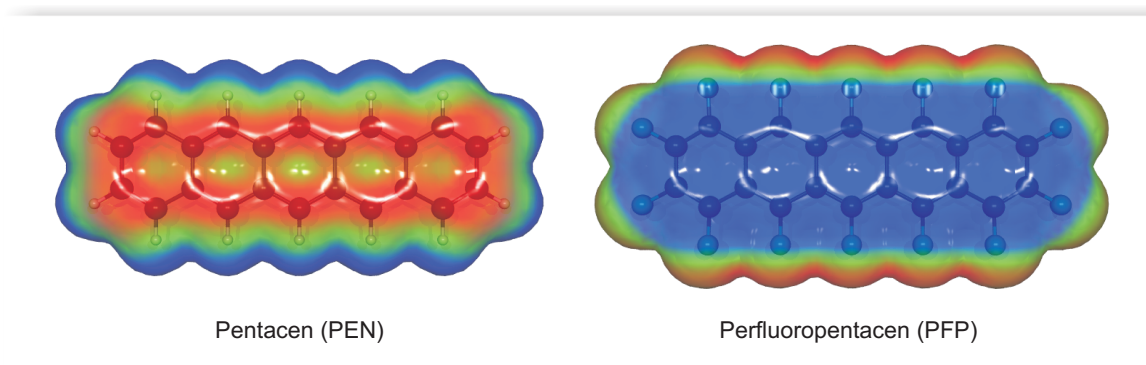


Abbildung 10: Projektion des elektrostatischen Potentials auf eine Oberfläche gleicher Elektronendichte für Pentacen und sein perfluoriertes Analogon. Rote Bereiche zeigen eine Akkumulation negativer Ladung an, während blaue Bereiche elektronenarm sind. Die Umkehrung der Ladungsverteilung von einem elektronenreichen zu einem elektronenarmen π -System ist deutlich zu erkennen. Die Berechnung erfolgte mittels DFT (B3LYP/ aug-cc-pVTZ).

Im zweiten Teil der Arbeit sollen die Eigenschaften von PFP an Grenzflächen untersucht werden. Dabei lassen sich drei Bereiche zuordnen:

1. **Struktur und Eigenschaften** von PFP-Monolagen auf Ag(111).
2. **Stabilität** von PFP an der Grenzfläche zu den Metalloberflächen Ag(111), Au(111) und Cu(111).
3. Hetero-molekulare PFP/PEN-Bi-Lagen und die quantitative Auswertung von PFP-F1s-NEXAFS-Spektren zur Untersuchung von $\pi - \pi$ -**Wechselwirkungen**.

3 Grenzflächenmodifikation durch aromatische Thiole

3.1 Benzolthiol auf Cu(100)

Um die in der Einleitung genannten Konzepte der gezielten Oberflächenmodifikation durch funktionalisierte SAMs anwenden zu können, ist es notwendig, das Ausgangssystem (hier Benzolthiol auf Cu(100)) umfassend zu charakterisieren. Bereits im Jahr 2005 konnte durch Di Castro u.a. gezeigt werden, dass Benzolthiol auf Kupfer geordnete Filme bildet, schon zu diesem Zeitpunkt wurde mittels LEED eine $c(6 \times 2)$ -Struktur gefunden.[18] Schnell folgte eine Veröffentlichung, die Benzolthiol als Vermittler (Wachstum und elektronische Niveaus) zwischen Kupfer und Pentacene einsetzte [19], um gleichzeitig das Wachstum und die Energieniveaus an der Grenzfläche zu beeinflussen. Erst danach wurde ein Strukturvorschlag veröffentlicht, der die gefundene Überstruktur erklären sollte [20]. Dieser Vorschlag beruht auf einer lokalen $c(2 \times 2)$ -Struktur, die durch eine periodische Verzerrung zu einem $c(6 \times 2)$ -LEED-Bild führt. Diese Arbeiten bildeten den Ausgangspunkt die eigenen Studien. Es stellte sich während diesen heraus, dass der genannte Strukturvorschlag als unrealistisch bezeichnet werden muss. Die resultierende Packungsdichte würde unter Beachtung der Van-der-Waals-Radien einen signifikanten Überlapp der Moleküle erfordern und ist somit auszuschließen. Darüber hinaus traten in den Experimenten immer wieder Probleme mit der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse auf, wobei sich letztlich als einziger einflussreicher Parameter die Zeit zwischen Probenpräparation und Untersuchung herausstellte. Obgleich das System BT / Cu(100) also bereits seit 2005 untersucht wird, waren sowohl die mikroskopische Struktur als auch die Stabilität des Systems noch nicht hinreichend verstanden. Beide Punkte sind aber für eine gezielte Oberflächenmodifikation essentiell. Daher wurden diese in der, im Folgenden vorgestellten Studie systematisch untersucht.

Setzt man eine saubere Cu(100)-Oberfläche im UHV bei Raumtemperatur 10^{-6} L (1 L = $1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar} \times 1 \text{ s}$) Benzolthiol aus, so findet man sofort nach dem Begasen eine hoch geordnete $c(6 \times 2)$ -Struktur vor (Abb. 11a,b). Auch wesentlich höhere Dosierungen ändern das LEED-Bild nicht mehr, sodass von einer Sättigungsstruktur ausgegangen werden kann. Dieser Befund, der im Einklang mit den Ergebnissen von Di Castro u.a.[18] steht, zeigt den erwarteten großen Unterschied zum Adsorptionsverhalten auf Gold (wo wesentlich höhere Dosierungen nötig sind) und unterstreicht somit die hohe Reaktivität von Kupfer gegenüber Thiolen. Wird ein solch gesättigter BT-SAM nach

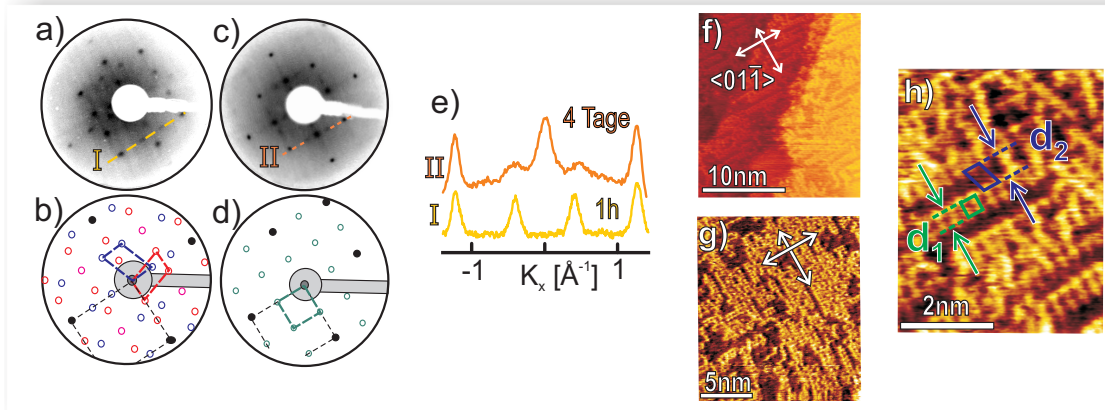


Abbildung 11: LEED- und STM-Aufnahmen von BT Schichten auf Cu(100). Die Proben sind eine Stunde (a) bzw. vier Tage (c,f,g,h) gealtert.

mehrtägiger Lagerung im UHV (bei RT) erneut untersucht, so zeigt sich ein verändertes LEED-Bild (Abb. 11c,d). Der Unterschied wird besonders im Vergleich der in Teilbild e aufgetragenen *Linescans* deutlich. Während nach einer Stunde das, einer $c(6 \times 2)$ -Struktur entsprechende Beugungsbild gefunden wird, findet sich nach vier Tagen ein neues, dominantes Signal bei $\Delta K_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ (Abb. 11e). Tatsächlich stellt das neue LEED-Bild eine Überlagerung aus der bekannten $c(6 \times 2)$ -Struktur und einer (2×2) -Struktur dar. Ein näheres Verständnis der Struktur konnte mittels STM erreicht werden, wobei Abbildungen der ursprünglichen (geschlossenen) Struktur keinen ausreichenden Kontrast zeigten und lediglich Substratstufen und Defekte sichtbar waren. Im Gegenteil dazu gelang es Dr. Jan Götzen die gealterte Struktur abzubilden (Abb. 11f-h). Deutlich sichtbar sind lokal geordnete, dicht gepackte Bereiche, welche von charakteristischen Gräben unterbrochen sind, die den $\langle 01\bar{1} \rangle$ -Richtungen folgen. Dabei können zwei Einheitszellen, eine quadratische und eine schiefwinklige, mit Abmessungen von $d_1 = 5 \text{ \AA}$ und $d_2 = 8 \text{ \AA}$ beobachtet werden (siehe Abb. 11 h). Damit wird klar, dass sich die zuvor gezeigten LEED-Muster tatsächlich als Überlagerung ko-existierender Domänen verstehen lassen und nicht etwa als globale neue Struktur. Die Auswirkungen der zuvor beschriebenen heterogenen Strukturänderung auf nahezu alle Eigenschaften der Oberfläche sind drastisch, wie beispielsweise die UPS Messungen später zeigen werden. Um die ablaufenden Prozesse besser zu verstehen, wurden Thermodesorptionsexperimente durchgeführt. Auch hier wurde die zeitliche Entwicklung bei RT untersucht, indem die Messungen nach unterschiedlich langen Wartezeiten τ durchgeführt wurden. Für jede

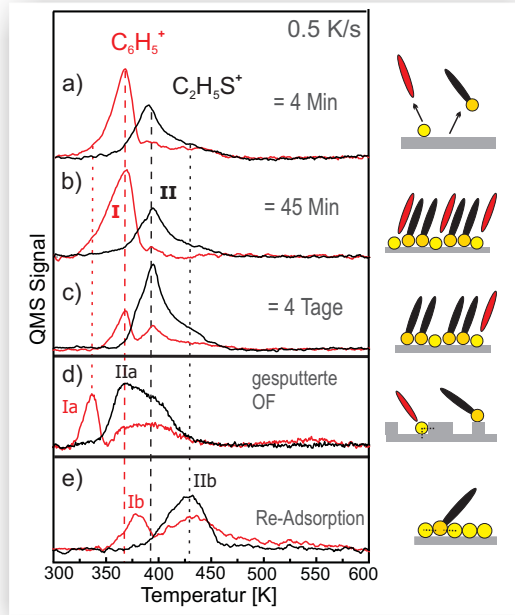


Abbildung 12: TDS-Serie von unterschiedlich behandelten BT-SAMs auf Cu(100). Die Spektren a-c zeigen das Verhalten gesättigter BT-Filme in Abhängigkeit von der Zeit τ zwischen Präparation und Messung. Spektrum d wurde nach Adsorption auf einer zuvor durch Sputtern aufgerauten Oberfläche aufgenommen. Spektrum e zeigt das Verhalten nach Re-Adsorption. Dazu wurde ein gesättigter Film zunächst bis auf 450 K geheizt, um nach Abkühlen zurück auf Raumtemperatur erneut 10 L BT ausgesetzt zu werden.

einzelne Messung wurde die Oberfläche neu präpariert. Übersichtsspektren zeigten, dass neben dem Thiolat-Ion, welches aufgrund von Fragmentation im Massenspektrometer eine geringe Detektionswahrscheinlichkeit aufweist, mehrere weitere Fragmente auftreten. Um ein, gegenüber dem Thiolat-Ion besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wurde ein signalstarkes, schwefelhaltiges Fragment ($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$, $m/z = 61 \text{ amu}$) sowie ein Fragment, bei dem ein C–S-Bindungsbruch stattgefunden hat (C_6H_5^+ , $m/z = 77 \text{ amu}$), gewählt. Abbildung 12 zeigt die relativen Intensitäten dieser beiden Molekülmassen, aufgetragen gegen die Temperatur. Bei Spektren, die unmittelbar nach Präparation einer gesättigten Schicht (Abb. 12a) aufgenommen wurden, erkennt man deutlich zwei Maxima, eines bei 367 K für den Phenylring (I) und ein weiteres bei 393 K für das schwefelhaltige Fragment (II). Weiterhin erkennt man ein zusätzliches schwaches Maximum im Spektrum des Phenylkations, welches offensichtlich mit II koinzidiert und als Fragmentationsprodukt des Molekül-Ions im Massenspektrometer auftritt. Das unabhängige Auftreten zweier Maxima zeigt eindrucksvoll, dass für die Desorption von BT zwei Kanäle zu Verfügung stehen. Zunächst desorbiert das Molekül dissoziativ und lässt dabei das Schwefelatom auf der Oberfläche zurück. Bei höheren Temperaturen findet schließlich intakte Desorption unter Erhaltung der (C–S)-Bindung statt. Ursache des C–S-Bindungsbruchs sind die starke Wechselwirkung zwischen Schwefel und Kupfer, zum Beispiel auf einem vierfach koordinierten Adsorptionsplatz, und die damit einher-

gehende Schwächung der C–S-Bindung. Offensichtlich desorbiert die intakte Spezies von einem anderen Adsorptionsplatz, bei dem es nicht zu dieser Schwächung kommt, stattdessen ist auf diesem die Cu–S-Bindung schwächer. Dies kann als Indiz für eine geringere Koordination gesehen werden, beispielsweise auf einem Cu-Atom oder zwischen zwei Kupferatomen (*on-top* bzw. *bridge*). Diese Erkenntnis ist auch zur eingehenden Interpretation der LEED und STM Ergebnisse von Bedeutung. Unter Zuhilfenahme der Redhead-Gleichung [21] wurden Aktivierungsenergien für die beiden Desorptionskanäle berechnet. Unter Verwendung eines präexponentiellen Faktors von $\nu = 10^{17} \text{ s}^{-1}$ ergeben sich Energien von 128 bzw. 138 kJ/mol für die beiden Desorptionsprozesse.

Die zusätzliche Zeitabhängigkeit der Spektren spiegelt die Situation wider, wie sie auch mit LEED gefunden wurde. Während innerhalb kurzer Zeit nach Adsorption (hier 45min, Abb. 12b) keine signifikante Veränderung feststellbar war, änderte sich das Verhältnis der Intensität deutlich nach einer Wartezeit von vier Tagen (Abb. 12c). Dabei ist allerdings zu beachten, dass eine quantitative Auswertung der integrierten Signale hier nicht möglich war, da die Detektionswahrscheinlichkeiten der unterschiedlichen Massensignale nicht bekannt sind. Ein Vergleich der Änderungen der Signalstärken relativ zueinander ist aber möglich. Schon durch Lagerung bei Raumtemperatur nimmt das resultierende Signal der Phenylfragmente in den TD-Spektren ab. Dies wird anschaulich klar, wenn man sich vor Augen führt, dass die exponentielle Flanke schon in der gewählten Vergrößerung sichtbar bis nahezu 300 K herunter reicht. Die niedrige Aktivierungsbarriere der dissoziativen Desorption führt also schon auf einer Zeitskala weniger Tage zu einer Entvölkerung einer der beiden Adsorptionsplätze. Damit wird nochmals belegt, dass es sich nicht um eine Reorganisation der Überstruktur handelt, sondern tatsächlich um eine Ausdünnung der instabilen Schicht. Da es sehr wahrscheinlich ist, dass ein derart fragiles System auch empfindlich gegenüber Oberflächendefekten ist, wurde zusätzlich ein gesättigter Film auf einer durch Ar-Beschuss aufgerauten Oberfläche untersucht (d.h. es wurde der letzte Ausheilschritt der Substratpräparation vor der Dosierung ausgelassen). Erneut treten die bekannten Maxima auf (siehe Abb. 12d), allerdings verschoben zu niedrigeren Temperaturen (Ia und IIa). Dies erklärt zum einen die Abweichung von einem exponentiellen Verlauf (in Abb. 12b), da die Oberfläche offensichtlich nicht perfekt präpariert war. Zum anderen wird die Interpretation der beiden Adsorptionsplätze weiter gestärkt, wie das schematische Bild in Abbildung 12 verdeutlicht. Auf der rauen Oberfläche stehen zwei extremere Ausprägungen hoch- bzw. niedrig-kordinierter Adsorptionsplätze zur Verfügung. Dadurch sind beide Spezies schwächer gebunden. Die intakte Spezies

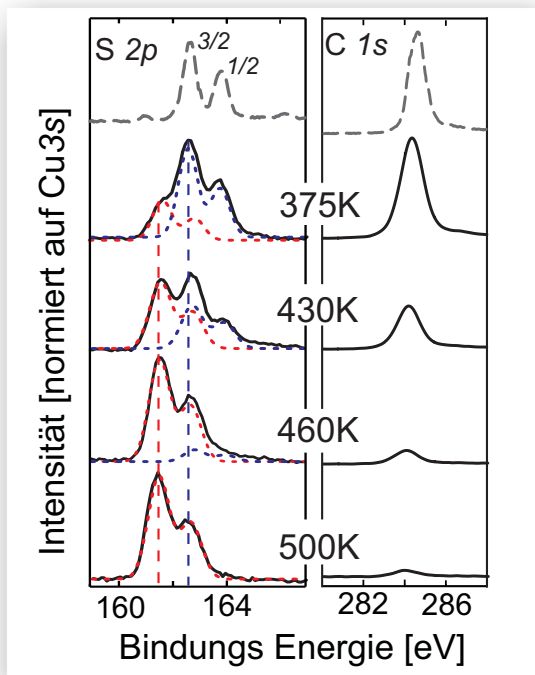


Abbildung 13:

Serie temperaturabhängiger XP-Spektren von BT-Filmen auf Cu(100). Die angegebenen Temperaturen verstehen sich als Zieltemperaturen schnellen Heizens, die Spektren wurden in der Abkühlphase danach aufgezeichnet. Die gestrichelten Fits in a zeigen die Beiträge der Thiolat-Spezies (rot) und der Sulfid-Spezies (blau) zum gesamten S2p-Dublett. Zum Vergleich sind in grau-gestrichelten Linien Spektren von Beccari u.a. [22] gezeigt, bei denen der Film nicht geheizt wurde. Für alle gezeigten Spektren betrug die Anregungsenergie 500 eV.

(IIa) durch Schwächung der Cu–S-Bindung aufgrund fehlender Nachbarn (z.B. auf Ad-Atomen), die dissoziative Spezies (Ia) hingegen wegen stärkerer Cu–S-Bindung bei weiterer Schwächung der C–S-Bindung (z.B. an Stufenkanten). Die dissoziative Desorption führt zu einer Akkumulation von atomarem Schwefel an der Oberfläche (später gezeigt durch XPS). Wie sich diese Schwefel-Überstruktur auf die Desorptionskinetik auswirkt, wurde in einem weiteren Experiment geklärt, indem ein gesättigter Film zunächst durch Heizen auf 450 K desorbiert wurde. In einem zweiten Schritt wurden dann erneut 10 L BT dosiert (Abb. 12). Im Gegensatz zur defektreichen Oberfläche sind beide Spezies nun stärker gebunden. Die auftretende S–S-Wechselwirkung wirkt offensichtlich stabilisierend, ohne jedoch die C–S-Bindung wie im vorherigen Fall weiter zu schwächen. Im Gegenteil, die antibindende Wirkung der Cu–S-Bindung auf die C–S-Bindung wird reduziert. Dass das Signal des dissoziativen Desorptionspfades relativ zum Signal des intakten Pfades insgesamt klein ist, erklärt sich durch die präferentielle Besetzung hochkoordinierter Plätze durch den im ersten Schritt erzeugten Schwefel. Somit sind die für die dissoziative Desorption verantwortlichen Plätze weitgehend besetzt. Durch die beschriebene Hinzunahme defektiver Oberflächen und das Mehrfachbegasungs-Experiment wird die Hypothese des partiell dissoziativen Desorptionsverhaltens also weiter gestützt. Da

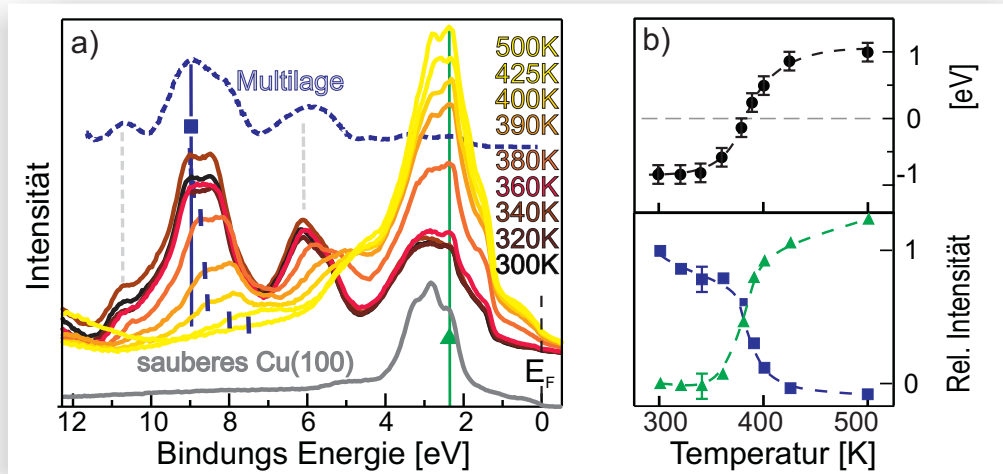


Abbildung 14: Die Entwicklung von HeI-Photoelektronenspektren als Funktion der Heiztemperatur. Zu Vergleichszwecken sind Spektren der sauberen Cu(100)-Oberfläche sowie einer BT Multilage (aus [18]) gezeigt. Im Teilbild b sind die Temperaturentwicklungen der Austrittsarbeit (schwarze Kreise), eines intensiven BT-Signals (blaue Quadrate) und des Cu3d-Signals (grüne Dreiecke) gezeigt.

dieser Prozess in einer kohlenstoffarmen, aber schwefelreichen Oberfläche enden muss, konnte der Beweis über XPS geführt werden: Abbildung 13 zeigt S 2*p*- und C1*s*-XP-Spektren, die nach Heizen auf die angegebene Temperatur aufgenommen wurden. Die voranschreitende Desorption ist klar in der Abnahme des Kohlenstoffsignals zu beobachten. Die hohe Auflösung in der S2*p*-Region erlaubt es weiterhin, zwischen intakten Thiolat-Molekülen und während der Desorption zurückbleibendem atomarem Sulfid zu unterscheiden. Man erkennt klar die Abnahme des S2*p*-Dubletts bei hohen Bindungsenergien (Thiol) und das sukzessiv auftretende und schließlich dominierende Signal bei niedrigen Bindungsenergien (S–Cu). Somit konnte der zuvor postulierte Desorptionsmechanismus belegt werden, da das Auftreten schwefelhaltiger Fragmente während der Desorption (TDS) und der gleichzeitige Verbleib von atomarem Schwefel auf der Oberfläche (XPS) zwangsläufig zwei unterschiedliche Desorptionskanäle erfordert.

Neben der lateralen Struktur und der Stabilität des Films ist zur vollständigen Beschreibung des Systems weiterhin die Orientierung der Moleküle mittels NEXAFS untersucht worden. Wie bereits unter 2 beschrieben, liefert die Orientierung Informationen über die mögliche Anzahl von Bindungsplätzen in einer Einheitszelle und vor allem über die effektive Ausrichtung des molekularen Dipolmomentes. Für Benzolthiol findet man

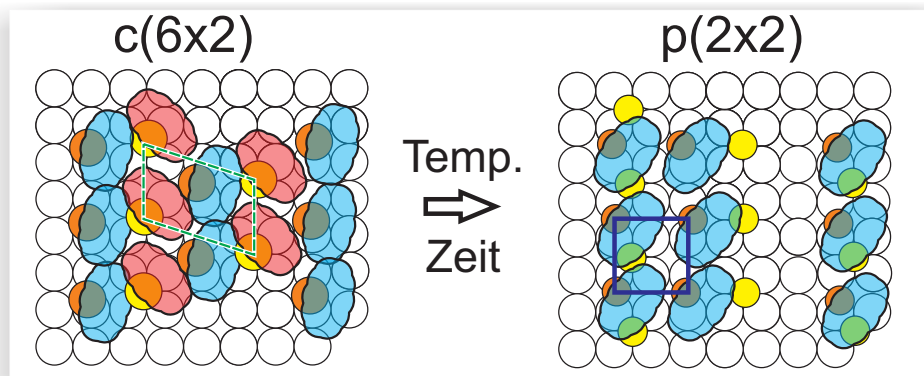


Abbildung 15: Die Benzothiold-Überstruktur ändert sich mit der Zeit oder durch Heizen zu einer primitiven Struktur, die mit der ursprünglichen Struktur sowie einer Schwefel-Überstruktur ko-existiert.

zwei π^* -Resonanzen, anhand derer die mittlere Orientierung der Moleküle zu $69^\circ \pm 5^\circ$ bestimmt wurde (siehe Fig. 4 in [10], Anhang I). Die Moleküle können also als eher stehend betrachtet werden, was für die Nutzbarkeit des molekularen Dipolmomentes und die erreichbaren Packungsdichten positiv ist. Interessant war weiterhin die Feststellung, dass für auf unterschiedlichen Wegen „verdünnten“ Phasen unterschiedliche Orientierungen gefunden wurden. Reduziert man die Dosis während des Begasens, so bildet sich eine eher liegende Phase, da die fehlende Molekül-Molekül-Wechselwirkung durch eine Wechselwirkung des π -Systems mit dem Metall kompensiert wird. Verdünnt man jedoch eine gesättigte Struktur nachträglich durch Heizen, so bleibt der Winkel des Moleküls zur Oberfläche erhalten. Der Grund hierfür ist das zuvor beschriebene Desorptionsverhalten. Zwischen den verbliebenen Molekülen findet sich keine freie Metalloberfläche, wie im Falle geringer Dosierung, sondern eine Schwefeloberfläche. Diese schränkt die Moleküle sowohl sterisch als auch in der Wechselwirkung mit dem Metall ein.

Die dargestellten Ergebnisse haben klar eine temperatur- und zeitabhängige Veränderung der BT Monolage auf Kupfer gezeigt. Die Hypothese, dass derart massive Veränderungen auch häufig untersuchte elektronische Eigenschaften verändern, wurde im letzten Schritt mittels UPS für den vorliegenden Fall verifiziert. Tatsächlich weisen UP-Spektren des Systems BT / Cu(100) ein stark temperaturabhängiges Verhalten auf (Abb. 14). Bedingt durch fortschreitende Desorption werden die BT-Signale (8-9 eV) schwächer, während die Signale des Substrats wieder hervortreten. Besonders wichtig für die angestrebte Anwendung als elektronische Anpassungsschicht ist hierbei die deut-

liche Änderung der Austrittsarbeit, sowohl mit der Temperatur (Abb. 14b), als auch und insbesondere mit der Zeit (siehe Fig. 5c in [10], Anhang I). Es konnte gezeigt werden, dass bereits die in zwei Tagen verlaufende strukturelle Änderung eine Änderung der Austrittsarbeit von 0,4 eV zur Folge hat. Die durch Heizen auf 500 K erzeugten Filme erfahren gegenüber dem Ausgangsfilm bei RT sogar eine Änderung der Austrittsarbeit von 1,9 eV (Abb. 14b).

Zusammenfassend konnte das System Benzolthiol / Cu(100) weitreichend, unter Einbeziehung seiner Instabilität und deren Folgen, beschrieben werden. Frühere Strukturvorschläge konnten widerlegt werden und ein neues Strukturmodell (Abb. 15), welches als Basis für die folgende Studie diente, wurde entworfen. Ähnliche partielle Zersetzung wurde auch schon für Alkanthiole auf Kupfer gefunden [23, 24], es handelt sich also um ein generelles Phänomen, dass in der Arbeit mit diesen Systemen stets beachtet werden muss. Damit legen das metastabile Verhalten und die deutlichen Auswirkungen auf die relevanten Observablen einen engen, aber wohl definierten Rahmen für weitere Untersuchungen fest.

Darstellung der Eigenleistung

Alle Experimente in dieser Studie wurden von mir durchgeführt und ausgewertet, mit Ausnahme der STM-Aufnahmen. Diese wurden von Dr. Götzen an von mir präparierten Proben aufgenommen. Das System BT / Cu(100) war zwar bereits Gegenstand meiner Masterarbeit, das komplexe Verhalten der Filme, welches Kern dieser Veröffentlichung ist, war zu diesem Zeitpunkt allerdings noch unbekannt und konnte erst anhand der neuen Experimente im Rahmen der Promotion und in ständigem Austausch mit Prof. Dr. Witte verstanden werden. Dazu waren insbesondere mehrere Messreisen nach Berlin und Bochum nötig. Bei der Erstellung der Abbildungen war mir der Austausch mit Dr. Götzen und Prof. Dr. Witte eine große Hilfe. Teile der schriftlichen Ausarbeitung der Veröffentlichung wurden von Prof. Dr. Witte übernommen.

3.2 Substituierte Benzolthiole auf Cu(100)

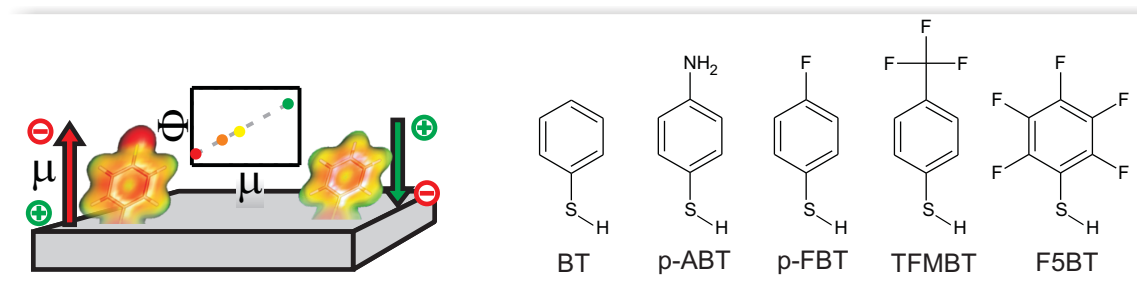


Abbildung 16: Links: Illustration gezielter Beeinflussung der Austrittsarbeit durch substituierte Thiole. Rechts: Strukturformeln der auf Cu(100) untersuchten Thiole: Benzolthiol (BT), para-Aminobenzolthiol (p-ABT), para-Fluorobenzolthiol (p-FBT), tri-Fluoromethylbenzolthiol (TFMBT) und penta-Fluorobenzolthiol (F5BT).

Nachdem in der vorangegangenen Studie die Struktur und Stabilität des unsubstituierten Benzolthiols eingehend untersucht wurden, konnten nun darauf aufbauend die Eigenschaften modifizierter SAMs untersucht werden. Die Anwendbarkeit molekularer Dipole zur Oberflächenmodifikation hängt von verschiedenen Faktoren ab: Zunächst von der trivialen, aber häufig nur durch Kontaktwinkelmessungen geprüften Frage, ob sich der gewünschte SAM überhaupt wie erwartet bildet. Oberflächeneigenschaften, wie Benetzbarkeit oder auch Austrittsarbeit, lassen sich unter Umständen schon durch Nebeneffekte der SAM-Herstellung beeinflussen, z.B. durch Lösemittelrückstände, Multilagenfilme oder schlicht die Entfernung von Oberflächenverunreinigungen. Die Änderung solcher Eigenschaften allein sagt daher nichts darüber aus, ob sich tatsächlich ein SAM gebildet hat. Hat sich ein SAM gebildet, ist zudem dessen Struktur von großer Bedeutung. Dies meint sowohl die laterale Struktur (Wie viele Dipole tragen pro Flächeneinheit bei?) als auch die vertikale Struktur (Welchen Winkel schließt der beitragende Dipol mit der Oberflächennormalen ein?). Quantenchemische Rechnungen [25] sowie Untersuchungen an einfacheren Systemen (z.B. Alkalimetallen auf Metalloberflächen) legen nahe, dass es weiterhin zu Depolarisation kommen kann, wenn die molekularen Dipole dicht gepackt sind. Um diese Effekte experimentell erfassen zu können, wurde die im Folgenden dargestellte Studie durchgeführt und die Ergebnisse mit quantenchemischen Rechnungen verglichen. Abbildung 16 veranschaulicht noch einmal die Grundidee der Abhängigkeit der Austrittsarbeit von molekularen Dipolmomenten und zeigt zugleich die Strukturformeln der untersuchten Moleküle. Diese wurden so gewählt, dass ein breites Spektrum mole-

kularer Dipole basierend auf dem Ausgangsmolekül Benzolthiol zugänglich war. Auch in dieser Studie erwies sich die gründliche Charakterisierung jedes einzelnen Systems als äußerst wichtig, da die strukturelle Ähnlichkeit der Moleküle zwar durchaus zu ähnlichen Filmeigenschaften führt, aber auch drastischen Ausnahmen beobachtet werden.

Die Präparation der Filme erfolgte wieder durch Begasung einer zuvor präparierten Cu(100)-Oberfläche mit mindestens 20 L des jeweiligen Thiols. Auf diesem Wege konnte gezeigt werden, dass die lediglich in der para-Position substituierten Thiole (p-FBT und TFMBT) exakt die gleiche $c(6 \times 2)$ -Struktur aufweisen wie das unsubstituierte Benzolthiol (vgl. Abb.2 in [26], Anhang I). Auch in den TDS-Experimenten zeigten diese das gleiche Desorptionsverhalten wie Benzolthiol und sind damit ideal für den angestrebten Vergleich geeignet. Im Gegensatz dazu konnte für para-Aminobenzolthiol-Filme keine Periodizität gefunden werden. Hier waren nach der Dosierung lediglich die Substratreflexe abgeschwächt. In TDS-Experimenten waren die Intensitäten extrem niedrig (etwa zwei Größenordnungen kleiner als bei den anderen Molekülen). Gemeinsam mit den NEXAFS-Daten, die auf eine liegende Adsorptionsgeometrie und niedrige Bedeckung schließen lassen, stellte sich somit heraus, dass Filme aus p-ABT für den hier angestrebten Vergleich nicht geeignet sind. Die Funktionalisierung durch die Aminogruppe hat also nicht nur die gewünschte Veränderung der physikalischen Eigenschaft Dipolmoment bewirkt, sondern auch eine unerwünschte Auswirkung auf die Ausbildung der Struktur hervorgerufen. Vermutlich spielen hier zwei Effekte eine Rolle:

1. Der starke dipolare Charakter der Moleküle (elektronegativer Schwefel an einem Ende des Moleküls, eine elektropositive Aminogruppe am anderen) führt zu Dimerbildung. Diese erschwert die Wechselwirkungen mit der Oberfläche sowie eine uniforme Filmausrichtung. Man erkennt die besondere inter-molekulare Wechselwirkung bereits am Reinstoff, da p-ABT als einziges Molekül der Reihe bei Raumtemperatur als Feststoff vorliegt (Schmelzpunkt 37°C).
2. Weiterhin ist die Aminogruppe im Gegensatz zu den Fluoratomen zu einer attraktiven, chemischen Wechselwirkung mit der Oberfläche in der Lage. Die wenigen Moleküle, die an die Oberfläche binden, werden also wahrscheinlich an beiden Seiten des Moleküls gebunden und nehmen eine liegende Orientierung ein.

Auch das perfluorierte penta-Fluorobenzolthiol verhält sich anders als die para-substituierten Thiole. In Abbildung 17 erkennt man deutlich, dass F5BT spontan eine primitive

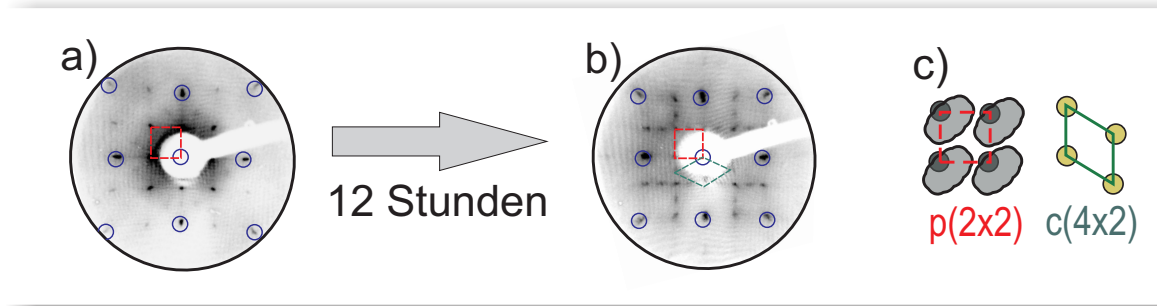


Abbildung 17: Zeitliche Entwicklung des LEED-Bildes von F5BT auf Cu(100). Die sofort nach Begasen gebildete $p(2)$ -Struktur a, wird bereits nach 12 Stunden von einer $c(4 \times 2)$ -Struktur überlagert. In c sind die entsprechenden Realraumstrukturen schematisch dargestellt.

(2×2) -Struktur annimmt. Unter Einbeziehung der Van-der-Waals-Radien kann für F5BT einen Platzbedarf von 21 \AA^2 berechnet werden (98,5% Elektronendichte, aufrecht stehende Moleküle). Da auf Cu(100) eine $p(2 \times 2)$ -Einheitszelle 26 \AA^2 groß ist, wird klar, dass hier nur ein Molekül pro Einheitszelle möglich ist. Somit ist die resultierende Packung mit 26 \AA^2 pro Molekül deutlich offener als bei BT, p-FBT und TFMBT ($19,5 \text{ \AA}^2$). Übereinstimmend mit der Feststellung, dass es nur ein Molekül in der Einheitszelle gibt, findet man im TDS nur ein Fragment. Es tritt ausschließlich die dissoziative Spezies auf und zwar bei geringfügig niedrigeren Temperaturen als bei den anderen Thiolen. Daher findet man bereits nach zwölf Stunden (und damit schneller als bei BT) eine zusätzliche Einheitszelle, hier $c(4 \times 2)$. TD-Spektren gealterter Proben weisen **kein** kohlenstoffhaltiges Fragment mehr auf, es handelt sich um eine reine Sulfid-Struktur es ist kein F5BT mehr auf der Oberfläche vorhanden (vgl. Abb. 4 in [26], Anhang I).

Zunächst ist also festzuhalten:

- BT, TFMBT und p-FBT bilden Filme mit gleicher lateraler Struktur und gleichem thermischen Verhalten.
- F5BT bildet eine offener Struktur mit nur einem Adsorptionsplatz und die resultierenden Filme sind noch instabiler als BT-Filme.
- p-ABT bildet keine geordneten Filme und scheidet aus dem Vergleich aus.

Der nächste wichtige Schritt war die Bestimmung der Orientierungen der Moleküle mittels NEXAFS. Neben der Information über die Ausrichtung der Moleküle und damit ihrer Dipolmomente, bietet die Systematik unterschiedlicher Substitution am gleichen

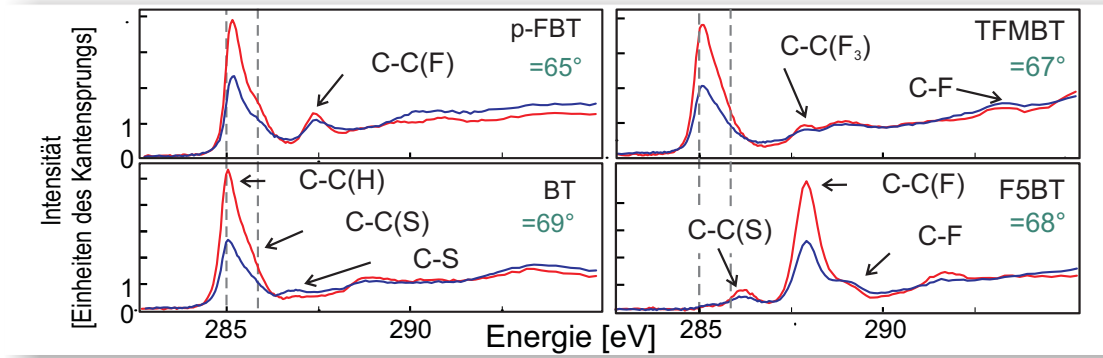


Abbildung 18: NEXAFS Spektren der substituierten Benzolthiole. Der Vergleich unterschiedlicher Substitutionen in Kombination mit der Auswertung des Dichroismus erlaubt eine Zuordnung der Resonanzen. Der Winkel α bezeichnet den aus dem Dichroismus der π^* -Resonanzen ermittelten Winkel der Moleküle zur Oberfläche. Alle Spektren wurden innerhalb einer Stunde nach der Präparation aufgenommen.

Grundgerüst die Möglichkeit, die einzelnen Resonanzen experimentell zuzuordnen. Abbildung 18 zeigt C1s-NEXAFS-Detailspektren und Zuordnungen. Für Benzolthiol erkennt man zunächst die dominierende π^* -Resonanz, eine Anregung vom C1s-Orbital in das LUMO. Da eines der Kohlenstoffatome als Bindungspartner ein elektronegatives Schwefelatom besitzt, ist sein C1s-Niveau energetisch abgesenkt. Diese Veränderung des Anfangszustandes sorgt dafür, dass zum Erreichen des gleichen Endzustandes mehr Energie notwendig ist. Das durch diese Anregung hervorgerufene Signal π^* C–C(S) liegt daher bei etwas größerer Photonenenergie. Wie im Falle von p-FBT deutlich zu sehen, tritt der gleiche Effekt auf, wenn ein Fluoratom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, allerdings aufgrund der großen Elektronegativität von Fluor natürlich noch stärker. Dass der Dichroismus für die genannte C–C(F)-Resonanz schwächer ist, darf an dieser Stelle nicht verwundern, da in dem nunmehr erreichten Energiebereich bereits weitere σ^* - sowie Rydbergresonanzen liegen, deren gegenläufiger Dichroismus den der π^* -Resonanz abschwächt. Für trifluoro-methyl-Benzolthiol fällt auf, dass eine der π^* -Resonanzen sogar noch etwas weiter verschoben ist. Der C1s-Anfangszustand C–C(F₃) ist noch weiter abgesenkt, da die Elektronegativität einer CF₃-Gruppe größer ist, als die eines einzelnen Fluoratoms. Besonders interessant ist nun der Fall des perfluorierten Moleküls (F5BT). Während das Signal der π^* C–C(S)-Resonanz gegenüber BT nur leicht verschoben ist, ist das dominante π^* C–C(F)-Signal deutlich verschoben, da alle C1s-Anfangszustände nun abgesenkt sind. Interessanterweise ist dieser Effekt mit einer Verschiebung gegenüber

dem unfluorierten Molekül von 2,8 eV deutlich kleiner, als man anhand der Verschiebung im XPS erwarten würde (4,3 eV [27]). Grund hierfür ist das gleichzeitige gegenläufige Auftreten eines Anfangszustand-Effekts und eines Endzustand-Effekts. Denn während das C1s-Orbital durch die Fluorierung abgesenkt wird, wird auch die Energie des LUMO niedriger. Damit ändert sich also der für die Anregung relevante Abstand weniger als zunächst erwartet. Eigene DFT-Grundzustandsrechnungen zu diesem Effekt, die nicht Bestandteil der Veröffentlichung sind, zeigen dies am Beispiel von C₆H₆ im Vergleich zu C₆F₆. Die C1s-Verschiebung beträgt hier 3,7 eV und wird teilweise durch eine Absenkung des LUMO um 1,2 eV kompensiert, sodass die im NEXAFS zu erwartende Verschiebung kleiner ist als die reine Verschiebung der Anfangszustände.

In dieser Studie war vor allem die Auswertung des Dichroismus von Bedeutung. Wie bereits erwähnt nimmt p-ABT eine eher liegende Geometrie ein, einer der Gründe für das Ausscheiden dieses Moleküls aus dem Vergleich. Für die anderen Moleküle wurden innerhalb der Fehlergrenzen ($\pm 5^\circ$) übereinstimmende Orientierungen zwischen 65° und 69° gefunden. Damit waren alle genannten Voraussetzungen für den angestrebten Vergleich erfüllt und die Moleküle ideal geeignet, um den Einfluss der molekularen Dipole auf die Austrittsarbeit der behandelten Oberfläche zu untersuchen.

Die aus UP-Spektren⁵ bestimmte Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\Phi$ kann nicht direkt mit den mittels DFT und MP2 berechneten Dipolmomenten μ_0 verglichen werden, da die Austrittsarbeitsänderung eine Ensemble-Eigenschaft ist, während die Dipolmomente molekulare Eigenschaften sind. In Kombination mit den in dieser Studie bestimmten, lateralen Packungsdichten ist aber die Bestimmung molekularer Dipole möglich. Gleichzeitig ermöglichen die mittels NEXAFS bestimmten Winkel, den effektiven Beitrag der berechneten molekularen Dipolmomente zu bestimmen. Im Gegensatz zu früheren Studien, die sich auf angenommene SAM-Strukturen stützen (z.B. [13, 28]) können damit Effekte wie Bindungsdipole und inter-molekulare Depolarisation erstmals anhand bekannter Strukturen beschrieben werden.

Zunächst wurde aus der Änderung der makroskopischen Austrittsarbeit Φ unter Kenntnis der Adsorbat-Dichte n_{ads} ⁶, das mikroskopische Dipolmoment eines einzelnen Moleküls μ_{ads} mittels der Helmholtzgleichung bestimmt. Dazu wird der SAM als Dipol-

⁵Die UP-Spektren werden in der Veröffentlichung ([26], Anhang I) diskutiert. Hier werden nur die Ergebnisse der Auswertung der Austrittsarbeit verwendet.

⁶Die Adsorbat-Dichte ist hier eine Flächendichte und entspricht dem Inversen des oben genannten molekularen Platzbedarfs (z.B. $(19,5 \text{ \AA}^2)^{-1}$).

schicht betrachtet, der Einfluss eines einzelnen Dipols ist dann:

$$\mu_{ads} = -\Delta\Phi \frac{\epsilon_0}{en_{ads}}.$$

Dies liefert experimentelle molekulare Dipolmomente μ_{ads} von +0,49 D bis -0,55 D.

Die theoretischen Dipolmomente wurden für isolierte Thiole in der Gasphase mittels DFT und MP2 bestimmt. Zusätzlich wurden zur Veranschaulichung elektrostatische Potentiale berechnet. Eine Projektion der elektrostatischen Potentiale auf eine Fläche gleicher Elektronendichte findet sich in Abbildung 19. Bereiche mit negativer Partialladung sind in rot, Bereiche mit positiver Partialladung in grün dargestellt. Der Effekt der Fluorierung ist deutlich erkennbar. So ist zum Beispiel das π -System von BT sehr elektronenreich, während sich die negative Ladung beim F5BT auf die außen liegenden Fluoratome konzentriert. Ebenfalls gut zu erkennen ist der ausgeprägte dipolare Charakter des p-ABT Moleküls. Aus der Konturdarstellung lässt sich das Dipolmoment der freien Moleküle bereits erahnen. Im Falle von BT und p-ABT zeigt es in Richtung des Schwefels, bei den anderen Molekülen davon weg. Die Rechnungen wurden an Thiolen, also der protonierten Form ohne Bindung zum Metall, durchgeführt. Diese verfügen durch die freien Elektronenpaare auf der einen und das H-Atom auf der andern Seite über ein zusätzliches Dipolmoment am Schwefel. Daher wurden zunächst die Dipolmomente entlang der molekularen ($4 \rightarrow 1$)-Achse ($\mu_{0,z}$) berechnet. Um das effektive Dipolmoment $\mu_{0,\perp}$ zu berechnen, wurde anschließend die Projektion von $\mu_{0,z}$ auf die Oberflächennormale unter Kenntnis der Orientierung (aus NEXAFS) berechnet. Dies ist notwendig, da nur die Normalkomponente zum Gesamtdipolmoment der Schicht beiträgt. So ergeben sich für die einzelnen Moleküle Werte zwischen +1,1 D und -2,2 D.

Trägt man die mittels der Helmholtzgleichung berechneten experimentellen Dipolmomente μ_{ads} gegen die vorhergesagten Dipolmomente $\mu_{0,\perp}$ auf (Abb. 19), erhält man den in Abbildung 19 gezeigten Graphen. Legt man eine Gerade durch die Punkte, die zu den Molekülen mit identischer Struktur gehören, fällt auf, dass diese weder durch den Ursprung verläuft, noch der Wert der Steigung gleich 1 ist. Weiterhin liegt der Punkt für das Molekül mit abweichender Struktur nicht auf dieser Geraden. Diese Abweichungen lassen sich durch eine Erweiterung des einfachen Modells von nicht wechselwirkenden Dipolen verstehen. Bereits 1927 entwickelte Topping [29] ein Modell, in dem das Oberflächenpotential in Abhängigkeit von darauf adsorbierten elektrischen Dipolen beschrieben wurde. Dabei wurde in Betracht gezogen, dass sich bei hohen Bedeckungen benach-

barte Dipole gegenseitig depolarisieren, da jedes Adsorbat auch selbst polarisierbar ist. Dieses Modell wurde von MacDonald und Barlow 1963 [30] dahin gehend erweitert, dass auch die Polarisierbarkeit bedeckungsabhängig betrachtet wurde. Dieser Ansatz kann aber für molekulare Systeme wie aromatische SAMs nicht immer gelöst werden. Aktuelle Studien schlagen anhand von DFT-Rechnungen sowie UPS-Messungen eine einfachere Relation vor [31, 32, 33]. Da die Polarisierbarkeit von organischen Molekülen in dicht gepackten SAMs für viele Moleküle vergleichbar ist, kann das komplexe Modell unter Verwendung einer effektiven Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} vereinfacht werden, wenn es gleichzeitig um den Einfluss der Schwefel-Metall-Bindung in Form eines Bindungsdipols erweitert wird. Dieser Bindungsdipol μ_{BD} trägt dem Umstand Rechnung, dass im Falle von SAMs nicht das physisorbierte Thiol vorliegt, sondern das kovalent gebundene Thiolat. So ergibt sich der Zusammenhang:

$$\mu_{ads} = 1/\epsilon_{eff} \cdot \mu_{0,\perp} + \mu_{BD}.$$

Das effektive Dipolmoment eines einzelnen Moleküls auf der Oberfläche wird also durch die Depolarisation abgeschwächt, außerdem gibt es einen Untergrund durch den Bindungsdipol μ_{BD} . Die Größe dieses Bindungsdipols, der durch die kovalente, aber polare S–Cu-Bindung erzeugt wird, ist immer wieder diskutiert worden. In einigen Studien wird ein großer Beitrag von μ_{BD} beschrieben [13, 34], in einer anderen Studie wird davon ausgegangen, dass sich der Bindungsdipol mit einem zweiten immer auftretenden Effekt aufhebt [35]. Gemeint ist die Pauli-Repulsion, die hier dafür sorgt, dass Ladungsträger im Metall durch die Anwesenheit des Adsorbats verschoben werden und so ein gegenläufiger Dipol entsteht. In der vorliegenden Studie ist es leicht, die Frage nach der Existenz des Bindungsdipols zu beantworten. Da die untersuchten Moleküle eine identische Ankergruppe haben, kann μ_{BD} schlicht als Ordinatenabschnitt in der Auftragung $\mu_{ads}(\mu_{0,\perp})$ abgelesen werden. Der S–Cu-Bindungsdipol kann so zu $\approx 0,18$ D bestimmt werden. Auch die Depolarisation kann anhand der Auftragung abgelesen werden. Offensichtlich findet Depolarisation statt, da die Steigung der Geraden kleiner als 1,0 ist. In der Literatur findet man für dicht gepackte SAMs Werte für ϵ_{eff} zwischen 2,0 und 3,0. Dies steht in hervorragender Übereinstimmung mit einem hier bestimmten Wert von 2,9. Das abweichende Verhalten von F5BT stützt weiterhin das Modell. Die kleinere Packungsdichte führt zu größeren Abständen der Dipole und damit zu geringerer Depolarisation. Damit ist der effektive Beitrag eines einzelnen F5BT Moleküls trotz kleineren

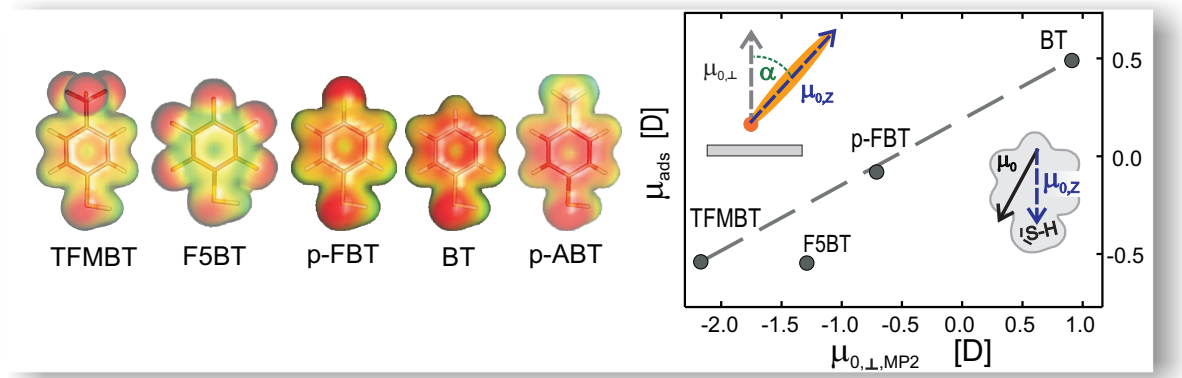


Abbildung 19: Eine Projektion des elektrostatischen Potentials auf eine Oberfläche gleicher Elektronendichte macht die Ladungsverteilung in den unterschiedlich substituierten Thiolen deutlich. Dabei entsprechen die in rot gezeigten Bereiche einer negativen Partialladung. Aus der Auftragung der gemessenen effektiven Dipolmomente einzelner Moleküle gegen die mit MP2 berechneten effektiven Dipolmomente der Moleküle in der Gasphase kann sowohl die Depolarisation innerhalb des SAMs als auch der Cu–S-Bindungsdipol bestimmt werden.

Dipolmoments sogar größer als der eines TFMBT-Moleküls. Es handelt sich um einen bemerkenswerten Fall, der weitere DFT-Studien, die das gesamte System betrachten, ermöglicht. In einigen DFT-Studien wurde der Effekt der Depolarisation zwar bereits untersucht, indem nach und nach Moleküle aus einem dicht gepackten SAM entfernt wurden. Es kann hierzu aber keine Überprüfung qua Experiment geben, da sich ein SAM im Experiment nicht einfach „verdünnen“ lässt. Man kann zwar durch geringe Dosierung kleinere Bedeckungen erreichen, aber dies führt typischerweise entweder zu dicht gepackten Inseln oder dazu, dass die Moleküle aufgrund des vorhandenen Platzes eine liegende Konfiguration einnehmen, um fehlende Nachbarn durch zusätzliche Substrat-Wechselwirkung zu kompensieren.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Austrittsarbeit einer Cu(100)-Oberfläche mittels unterschiedlich substituierter Benzolthiole modifiziert werden kann. Der besondere Wert dieser Studie liegt darin, dass alle Systeme dazu vollständig charakterisiert wurden. Aufbauend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Studie, wurden die laterale und vertikale Struktur, die Stabilität und die elektronischen Eigenschaften der Filme mittels LEED, TDS, NEXAFS und UPS untersucht. Die präzise Kenntnis der Mikrostruktur erlaubte einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen ohne die Notwendigkeit von Annahmen bezüglich der strukturellen Parameter. Auf diesem Wege konnten sowohl der S–Cu-Bindungsdipol als auch die auftretende

Selbstdepolarisation quantitativ bestimmt werden.

Darstellung der Eigenleistung

Alle in dieser Studie gezeigten Experimente wurden von mir durchgeführt und ausgewertet. Einige der Experimente habe ich bereits während der Zeit meiner Masterarbeit durchgeführt, der Schwerpunkt der hier vorgelegten Arbeit lag aber klar in der Zeit der Promotion. Die dargestellten quantenchemischen Rechnungen wurden von Dr. Alexander Witt auf dem *Bovilab*-Cluster in Bochum durchgeführt, auch die Wahl der Methoden und Basissätze oblag Dr. Witt. Konzeption und Fragestellung an die Rechnungen sowie die Auswertung ihrer Ergebnisse oblagen mir. Die Betreuung des Projekts erfolgte durch Prof. Dr. Witte, mit dem im ständigen Austausch ein Verständnis der Daten entstand. Weiterhin hat Prof. Dr. Witte zur schriftlichen Ausarbeitung der Veröffentlichung beigetragen.

4 Perfluoropentacen auf Münzmetallen

Nachdem die in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten Moleküle über einen Schwefelanker kovalent an das unterliegende Metall gebunden waren (Chemisorption), beschäftigen sich die folgenden Kapitel mit PFP und der zweiten wichtigen Organik-Metall-Kopplung: Physisorption. Die Beschreibung erfolgt anhand dreier Publikationen, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Dissertation entstanden sind. Die erste Veröffentlichung beschäftigt sich allgemein mit dem Wachstum von Perfluoropentacen auf Ag(111), angefangen von der Monolage bis hin zu Multilagenfilmen. Die Zweite beschreibt einen temperaturabhängigen Phasenübergang zwischen unterschiedlichen Monolagenstrukturen, der sich auf die elektronischen Eigenschaften auswirkt. Schließlich erfolgt in der letzten Veröffentlichung ein Vergleich der chemischen Stabilität von Perfluoropentacen auf den drei Münzmetallen Au, Ag und Cu mit überraschenden Erkenntnissen.

4.1 Wachstum und Struktur von PFP auf Ag(111)

Wie in den Kapiteln zu Thiolen (3.1, 3.2) deutlich wurde, ist eine präzise Kenntnis der Mikrostruktur organischer Filme von großer Bedeutung für das Verständnis der elektronischen Eigenschaften. Daher widmet sich diese Studie dem Wachstum von PFP auf einkristallinen Ag(111)-Oberflächen. Begonnen wurde mit der Untersuchung der Monolage. Dazu wurde sich des folgenden Effektes bedient: Die Wechselwirkung unpolarer, aber polarisierbarer organischer Moleküle (wie PFP) mit sich selbst, aber auch mit Oberflächen, beruht zumeist auf Van-der-Waals-Kräften. Da die Stärke dieser Kräfte von der Polarisierbarkeit der „Bindungspartner“ abhängt, ist es in vielen Fällen so, dass die Wechselwirkung eines (planaren) Moleküls mit einem Metallsubstrat stärker ist als mit anderen Molekülen. Dies kann zur Präparation einer Monolage genutzt werden, indem durch gezieltes Heizen die Multilagen entfernt werden, aber die Monolage erhalten bleibt. Diese Vorgehensweise hat zunächst den Vorteil, dass typischerweise⁷ eine geschlossene Monolage erhalten wird und nicht, wie es bei dem Versuch direkter Dosierung einer Monolage passiert, eine Mischung aus Bi-Lagen, Multilagen und freien Bereichen. Um das relevante Temperaturfenster zwischen Multilagen- und Monolagendesorption zu finden, wurden zunächst TDS-Experimente durchgeführt. Dazu wurden PFP-Multilagen auf saubere Ag(111) Oberflächen aufgedampft. In anschließenden TDS-Experimenten wur-

⁷Im speziellen Fall von PFP gibt es Einschränkungen, siehe Kap. 4.2.

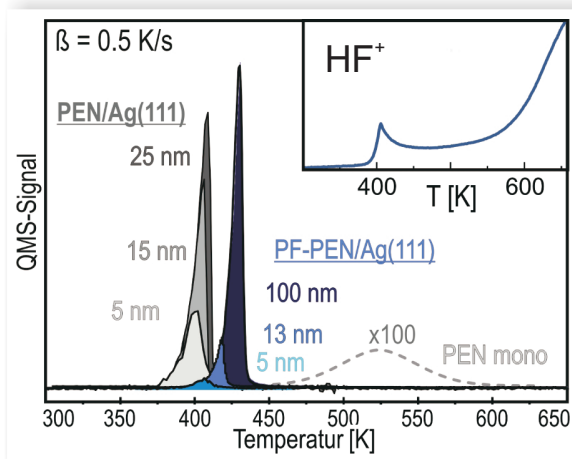


Abbildung 20: Thermodesorptionsspektren von PFP-Multilagen verschiedener Schichtdicke auf Ag(111). Zum Vergleich Spektren von Pentacen auf der gleichen Oberfläche [36]. Während für PFP kein Monolagensignal auftritt, findet man stattdessen ein stark ansteigendes Signal des Zersetzungsproduktes HF^+ .

de das zweifach ionisierte Molekül-Ion detektiert, da das einfach ionisierte Molekül aufgrund der vielen Fluoratome außerhalb des Massenbereiches des Massenspektrometers ($m/z = 0 - 300 \text{ amu}$) liegt. Einige Spektren für unterschiedliche Anfangsbedeckungen sind in Abbildung 20 gezeigt. Während die Anstiegsflanke unverändert bleibt, verschiebt sich die Abrisskante des PFP-Signals (blau) und damit das Maximum mit steigender Schichtdicke zu höheren Temperaturen. Es handelt sich wie erwartet um eine Desorptionskinetik 0-ter Ordnung, wie sie für Multilagen-Desorption typisch ist. Da die niedrigen Signalintensitäten des zweifach ionisierten Moleküls eine quantitative Auswertung der Sublimationsenthalpie verhinderten, sind zum Vergleich Spektren von Pentacen aus einer früheren Arbeit gezeigt [7]. Man erkennt, dass für vergleichbare Schichtdicken die Desorption von PFP später auftritt als für PEN, die Erzeugung von Monolagen erfordert also etwas höhere Temperaturen. Weiterhin wurde im Gegensatz zu PEN für die fluorierte Spezies keine Monolagendesorption beobachtet. Dafür konnte es vier Erklärungen geben. Nahe liegend war, dass aufgrund der niedrigen Detektionswahrscheinlichkeit des zweifach ionisierten Moleküls das schwache Signal der Monolage schlicht nicht detektierbar war. Weiterhin konnte es sein, dass es keine stabilisierte Monolage gibt oder diese so stark stabilisiert ist, dass sie im untersuchten Bereich nicht desorbiert. Eine weitere, zunächst als äußerst unwahrscheinlich zu betrachtende Möglichkeit war es, dass PFP an der Oberfläche zersetzt wird und deshalb keine intakten Moleküle die Oberfläche verlassen. Detektiert man statt des Molekül-Ions ein Fragment mit $m/z = 20 \text{ amu}$, so erhält man den im Einsatz von Abbildung 20 gezeigten Verlauf. Nach dem Multilagendesorptionspeak geht das Signal nicht auf die Basislinie zurück, da ein Fragment

mit der Masse 20 amu wesentlich schlechter gepumpt wird als schwere Molekülfragmente. Zusätzlich aber gibt es einen starken Anstieg bei hohen Temperaturen, der die Intensität des Multilagensignals übersteigt. Die Argumentation muss hier, aufgrund der Nähe zu anderen denkbaren Fragmenten, die während eines TDS-Experiments auftreten können (z.B. H_3O^+ $m/z=19$ amu), mit Vorsicht geführt werden. Dennoch erschien es nun wahrscheinlich, dass es sich bei dem auf Masse 20 amu detektierten Fragment um HF^+ und damit um ein Abbauprodukt von PFP handelt. Damit rückt die, aufgrund der hohen Stabilität von PFP [37] und aufgrund des großen Abstands zur Oberfläche [38], unwahrscheinlichste Erklärung in den Vordergrund: PFP könnte beim Heizprozess in der Monolage dissoziieren statt zu desorbieren. Naheliegend war es daher, in einem zweiten Experiment einzelne Stufen der Desorption mittels XPS zu untersuchen. Da dieses Experiment in wesentlich detaillierterer Form und mit weitaus besserer Auflösung (da am Synchrotron gemessen) auch Teil der dritten Studie in diesem Kapitel ist, werden die XPS-Ergebnisse an späterer Stelle im größeren Zusammenhang diskutiert. Das für diese Studie wichtigste Ergebnis der Untersuchung war, dass in den temperaturabhängigen C1s -XP-Spektren drei Temperaturbereiche identifiziert wurden. Unterhalb von 400 K existiert die Multilage, dann, nach abrupter Abnahme der Gesamtintensität in der Kohlenstoffregion, gibt es einen Bereich, der der Monolage zugeordnet wird ($\approx 380 - 410$ K). Danach beginnt ein großer Bereich, in dem die Gesamtintensität weiter abnimmt, sich aber vor allem die Form des Kohlenstoffsignals verändert. Dies gibt einen deutlichen Hinweis darauf, dass die Interpretation der TD-Spektren bezüglich der Zersetzung von PFP in der Monolage tatsächlich korrekt war. Dieser unerwartete Befund war der Anlass für die genannte Studie über die chemische Stabilität von PFP und wird später ausführlich diskutiert. Wichtig für die vorliegende Studie war zunächst, dass nun ein genau definiertes, wenn auch schmales Fenster für die thermische Präparation von Monolagen bekannt war.

Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden nun Monolagen präpariert, indem Multilagenfilme mehrere Minuten auf 380 K gehalten wurden. Die so hergestellten Filme wurden mittels LEED (@90 K) und STM (@35 K) charakterisiert. Anhand der in Abbildung 21 gezeigten STM-Bilder erkennt man eine hoch geordnete Struktur liegender Moleküle, die in regelmäßigen Abständen von Versatzlinien entlang der $< 110 >$ -Azimut Richtungen durchzogen ist. Auch die einzelnen Moleküle sind entlang dieser Richtung orientiert und parallel zueinander. Nur an vergleichsweise wenigen Stellen kommt es zu Fehlordnungen (Teilbild c) oder Domänengrenzen (Teilbild e). Dieser hohe Ordnungs-

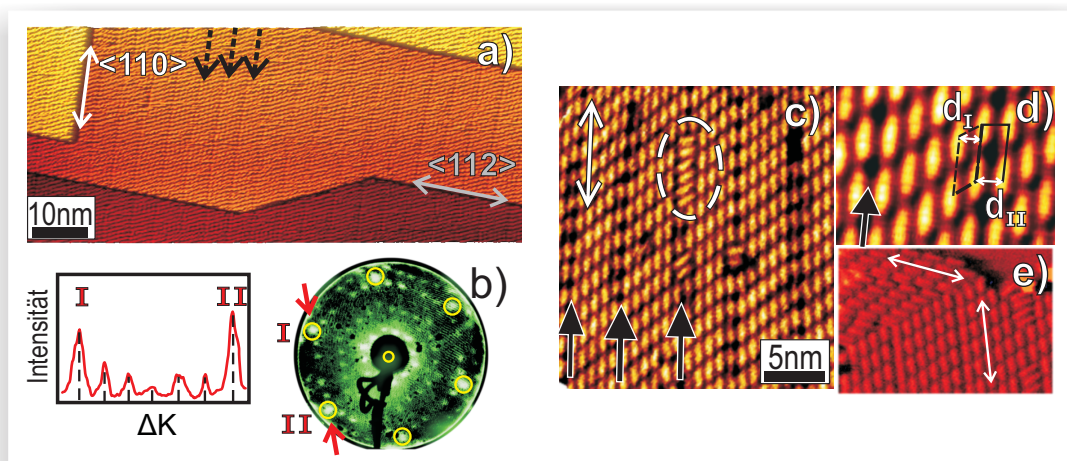


Abbildung 21: STM- und LEED-Bilder der PFP-Monolage auf Ag(111). Im Übersichtsbild a sind die Substratstufen deutlich zu erkennen. Teilbild b zeigt das LEED-Bild der Probe und ein Linienprofil entlang der Substrat-Reflexe I und II. In den hochauflösenden Aufnahmen c-e sind Versatzlinien, Fehlordnungen und die Einheitszelle zu erkennen.

grad ist wahrscheinlich auch eine Folge des Herstellungsprozesses, der durch das Abheizen der Multilage gewissermaßen auch einen Ausheilschritt darstellt. Wie bereits von Wee und Mitarbeitern [39] postuliert, scheint es sich bei der gefundenen Struktur um einen dichtest gepackten Film zu handeln. Eine genaue Bestimmung der Einheitszelle allein aus STM ist zwar möglich, aber aufgrund möglicher Probleme bei der Absolutkalibrierung (thermische Drift, Nichtlinearität der Piezos) nicht präzise genug. Daher wurde die gefundene Einheitszelle mittels LEED verifiziert (Abb. 21b). Diese Kreuzkalibrierung ermöglichte es zu zeigen, dass es sich tatsächlich um eine kommensurable 6×3 -Überstruktur handelt. Anhand der genauen Kenntnis der Struktur lassen sich wiederum die Versatzlinien erklären. Die über Van-der-Waals-Dimensionen berechnete Breite der Moleküle ist mit $7,6 \text{ \AA}$ größer als der Abstand dreier Silberatome in $\langle 112 \rangle$ -Richtung von $7,47 \text{ \AA}$. Es handelt sich also um eine gezwungene Komensurabilität und der so entstehende Stress wird durch die Versatzlinien nach fünf oder sechs Molekülen kompensiert. Eine später erschienene Arbeit von de Oteyza und Mitarbeitern [40] kommt zu einer anderen Interpretation der Versatzlinien. Ausgehend von praktisch identischen STM-Bildern, wurde die Struktur mit DFT-Rechnungen simuliert. Es wurden für PFP energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze⁸ gefunden (1,34 - 1,12 eV Bindungsener-

⁸Streng genommen kann man für ein großes Molekül wie PFP nicht von einem Adsorptionsplatz

gie). Außerdem wurde die Wechselwirkung benachbarter, paralleler Moleküle abhängig vom Versatz entlang der langen Achse und vom seitlichem Abstand berechnet. Anhand der so aufgespannten Energiehyperfläche wurde gezeigt, dass eine **nicht** kommensurable Struktur vorliegt, also jedes Molekül in einer leicht anderen Adsorptionsgeometrie zu liegen kommt. Tatsächlich ergibt sich dann als energetisch günstigste Konfiguration eine Struktur, bei der nach jedem sechstem Molekül eine Versatzlinie auftritt. Obgleich die Interpretation anhand der DFT Daten sehr schön veranschaulicht wird, gibt es doch begründete Zweifel. Die in diesem Kapitel gezeigten LEED-Daten sind aufgrund der intrinsischen Kalibrierung durch die Substratreflexe und aufgrund der größeren untersuchten Fläche im Vergleich zu STM wesentlich präziser und zeigen eindeutig eine kommensurable Struktur. Von Molekül zu Molekül variierende Adsorptionsgeometrien sind mit der gefundenen Kommensurabilität nicht vereinbar. In der Veröffentlichung von Oteyza beruht die Interpretation auf DFT-Rechnungen, die das empfindliche Wechselspiel von verschiedenen Van-der-Waals-Wechselwirkungen beschreiben. Es werden also Metall-Organik-Wechselwirkungen mit inter-molekularen Wechselwirkungen verglichen, genau hier liegt aber eine große Schwäche von DFT. Dies wird sehr deutlich, wenn man die in [40] mit DFT bestimmten Adsorptionsenergien (1,34-1,12 eV) mit der, ebenfalls mittels DFT bestimmten Adsorptionsenergie aus der Arbeit von Toyoda und Mitarbeitern [41] von 2,4 eV vergleicht. Wenn man bedenkt, dass die Bildung einer kommensurablen Überstruktur davon abhängt, ob die (abstoßenden) inter-molekularen Wechselwirkungen stärker oder schwächer als die Molekül-Substrat-Bindung sind, und dass hier Zehntel Elektronenvolt entscheiden, offenbart sich, dass die Ergebnisse stark von der Methode abhängen. Aus diesem Grund und vor dem Hintergrund des klaren Widerspruchs zu den LEED-Daten, ist die Interpretation von Oteyza und Mitarbeitern äußerst fraglich.

Nachdem die Struktur der Monolage aufgeklärt war, wurde durch nachträgliches Dosieren weiteren PFPs das weitere Wachstum untersucht. Untersucht man Schichten mit geringer Nachdosierung ebenfalls bei niedrigen Temperaturen, so findet man auf der ursprünglichen Monolage eine weitere geordnete Schicht, die Bi-Lage (siehe Fig. 4 in [42], Anhang I). Diese weist die gleiche Orientierung wie die unterliegende Lage auf sowie sehr ähnliche Einheitszellenparameter. Lediglich die Größe der Einheitszelle nimmt etwas zu, da die schwächere Anbindung nun ein Packungsmotiv ohne den beschriebe-

sprechen, wie es für Adatome oder auch noch SAMs möglich ist. Gemeint sind also Adsorptionsgeometrien relativ zum Substrat.

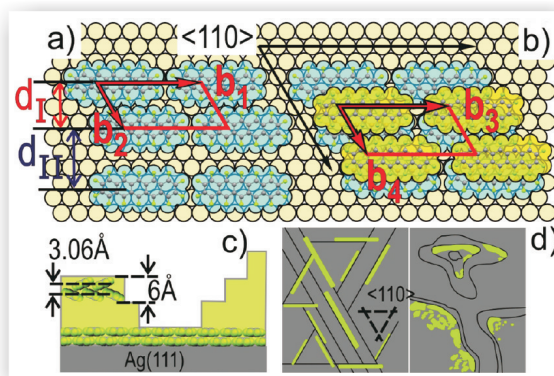


Abbildung 22: Schematische Zusammenfassung der Erkenntnisse zum Wachstum von PFP auf Ag(111). Die Monolage (a) bildet eine kommensurate (6×3) -Überstruktur aus, die folgende Bi-Lage nimmt fast die gleiche Einheitszelle ein, allerdings um ein halbes Molekül verschoben (b). Im liegenden Multilagenwachstum (c) ist der Herringbone-Winkel deutlich kleiner als in der PFP-Volumenstruktur. In Multilagenfilmen findet man Stufendekoration (d).

nen Stress zulässt. Die präzise Kalibrierung erlaubte es weiterhin festzustellen, dass die Bi-Lage ebenfalls flach liegend und genau um ein halbes Molekül versetzt aufwächst, sodass elektronenreiche Fluoratome über den elektronenarmen Ringsystemen der Monolage zu liegen kommen. Weiterhin wurde in Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung eine Modulation der Filmhöhe mit einer Periodizität von etwa 70 \AA gefunden. Diese konnte als Moiré-Überstruktur aus den Bi-Lagen-Abständen und den darunter liegenden Versatzlinien identifiziert werden. Dosierte man über die Bi-Lage hinaus PFP, ändert sich das Wachstum drastisch. Im klassischen Stranski-Krastanov-Modus wachsen weitere Schichten unter starker Entnetzung in einem Inselwachstum. Dabei bilden sich schon bei nominellen Schichtdicken von 8 nm isolierte Inseln mit Höhen von bis zu 70 nm . Generell ist die Untersuchung von solchen Multilagenfilmen mittels STM nicht mehr möglich, zum einen wegen der großen Höhenunterschiede, vor allem aber wegen der geringen Leitfähigkeit der Filme. An einzelnen, vergleichsweise niedrigen Inseln ist es dennoch gelungen, eine Stufenhöhe von 6 \AA zu bestimmen. Durch zusätzliche Röntgenbeugungsdaten konnte diese Höhe als Doppelstufe eines liegenden Polymorphs identifiziert werden. PFP-Multilagen wachsen also auf Ag(111) nicht wie zum Beispiel auf SiO aufrecht mit einem Herringbone-Winkel von 90° [43], sondern wie schon in der Monolage mit der langen Molekülachse parallel zur Oberfläche. Der auftretende Herringbone-Winkel muss aufgrund der gemessenen Stufenhöhen deutlich kleiner als in der Volu-

menstruktur sein. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Art des Inselwachstums stark von den Bedingungen abhängt. So kann man zum Beispiel sehr große ($2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$), entlang $\langle 110 \rangle$ -Terrassen orientierte, Nadeln erzeugen, indem man als Substrat epitaktisch auf Mica gewachsenes Ag(111) verwendet und die Diffusionslängen durch vorherige Präparation einer Monolage gemäß dem erarbeiteten Rezept erhöht.

Die unterschiedlichen Wachstumsphasen sind noch einmal in Abbildung 22 zusammengestellt.

Darstellung der Eigenleistung

Mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung bestand im Wesentlichen in drei Punkten:

1. Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der TDS-Experimente.
2. Unterstützung von Dr. Christian Schwalb bei der Auswertung und Interpretation der XPS-Daten.
3. Unterstützung von Dr. Jan Götzen bei der Interpretation der Ergebnisse und der Erstellung des Manuskripts.

4.2 Temperaturabhängiger Phasenübergang in PFP-Monolagen auf Ag(111)

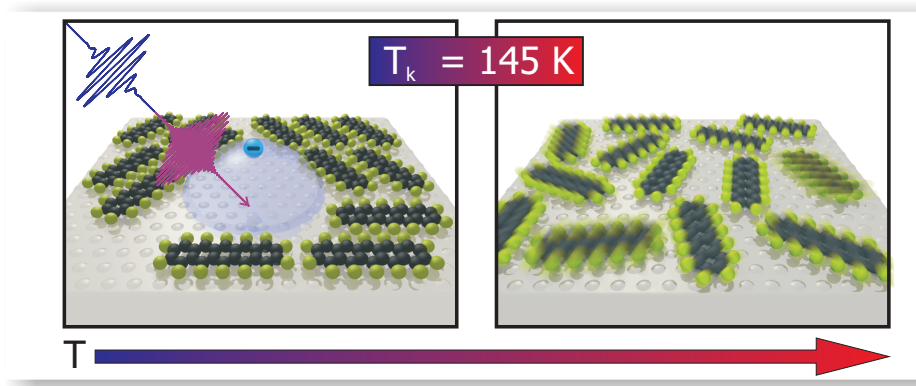


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Phasenübergangs der PFP Monolage und der damit einhergehenden Unterdrückung des Bildpotentialzustands.

Nach der Charakterisierung des Wachstums und der Erarbeitung eines Rezeptes zur Herstellung geordneter Monolagen durch das Abheizen von Multilagen, sollte als nächstes die Elektronendynamik der PFP Monolage auf Ag(111) untersucht werden. Dazu wurden zunächst von Dr. C.H. Schwalb und später von M. Marks Zweiphotonen-Photoemissions-Spektren (2PPE-Spektren) aufgenommen. Dabei stellte sich schnell heraus, dass deren Verlauf stark temperaturabhängig ist. Der Ursprung hierfür ist ein reversibler struktureller Phasenübergang, der daraufhin in einem eigenen Projekt untersucht wurde. Dieses Kapitel widmet sich diesem Phasenübergang und den zugrunde liegenden physikalischen Prozessen, da diese für Monolagen von Acenen von genereller Bedeutung sind.

An Metalloberflächen kommt es durch den Bruch der Symmetrie zur Ausbildung einer Reihe von Oberflächenzuständen, zum Beispiel Shockley- und Tamm-Zuständen. Darüber hinaus gibt es eine weitere Klasse von Zuständen, Bildpotentialzustände, die aufgrund der Potentialbarriere vor der Oberfläche entstehen. Ein aus dem Metall (räumlich) über die Oberfläche angeregtes Elektron erzeugt im Metall aufgrund dessen Polarisierbarkeit eine Spiegelladung. Die Coulombkraft zwischen der polarisierten Oberfläche und dem Elektron führt zu einem gebundenen Zustand. Daraus entsteht, vergleichbar zum Wasserstoffatom, eine Rydbergserie von Bildpotentialzuständen. Diese zunächst unbesetzten Zustände können mittels der 2PPE untersucht werden. Dazu wird ein Elektron aus dem Metall mit einem UV-Laserpuls (4,69 eV) in einen solchen Bildpotentialzustand angeregt und dann mit einem zweiten Laserpuls im sichtbaren Spektrum (3,10 eV)

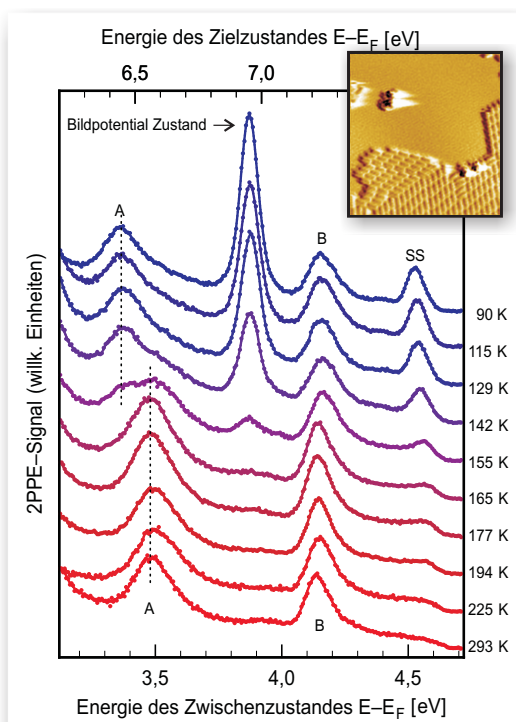


Abbildung 24: 2PPE-Spektren einer durch Heizen hergestellten PFP Monolage auf Ag(111). Der für die freie Oberfläche charakteristische Bildpotentialzustand ist bei Raumtemperatur durch die Monolage unterdrückt. Bei Temperaturen unter 160 K ist der Bildpotentialzustand wieder sichtbar, dieser Prozess ist reversibel. Das STM-Bild wurde nachträglich eingesetzt (bereitgestellt von Gerson Mette) und zeigt das Vorhandensein freier Bereiche bei tiefen Temperaturen (Bildabmessungen $23 \times 25 \text{ nm}^2$).

ausgelesen⁹. Der erste Bildpotentialzustand ($n=1$) einer Silber (111) Oberfläche ist in Abbildung 24 zu erkennen. Da Bildpotentialzustände direkt an der Oberfläche liegen, reagieren sie extrem empfindlich auf Adsorbate. Erwartungsgemäß sind sowohl der erste Bildpotentialzustand als auch der Shockley-Zustand (SS) der Ag(111)-Oberfläche nach Präparation einer PFP-Monolage daher nicht mehr sichtbar. Im entsprechenden Spektrum (Abb.24, unten) sieht man nur die mit A und B gekennzeichneten Signale, die durch PFP hervorgerufen werden. Beim Einkühlen der Probe geschieht nun etwas Unerwartetes. Der für die freie Silberoberfläche charakteristische Bildpotentialzustand ist bei Spektren, die bei Temperaturen unter 160 K aufgenommen wurden, wieder sichtbar, bei 90 K handelt es sich eindeutig um das dominierende Signal. Dieses Verhalten ist sehr ungewöhnlich, da die Ausbildung von Bildpotentialzuständen freie Flächen benötigt. Tatsächlich fanden sich in den für die vorhergehende Studie aufgezeichneten STM-Bildern einige, die freie Bereiche zeigten. Ein solches Bild ist als Einsatz in Abbildung 24 gezeigt. Die 2PPE-Spektren können zur Bestimmung der Bedeckung genutzt werden [44] und liefern bei 90 K eine Bedeckung von etwa 70%. Zunächst ist der Gedan-

⁹Eine genaue Beschreibung findet sich in den Dissertationen von Manuel Marks und Christian H. Schwalb.

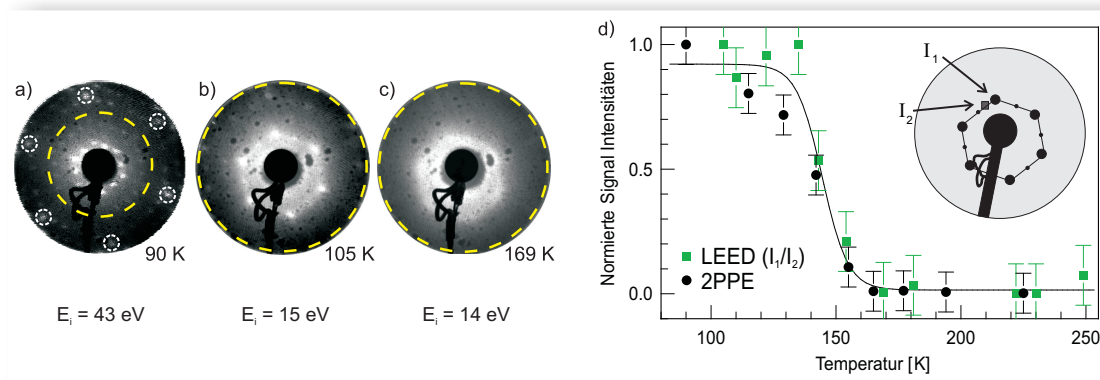


Abbildung 25: LEED Bilder bei verschiedenen Temperaturen und Elektronenenergien sowie deren quantitative Auswertung gemeinsam mit der quantitativen Auswertung des Intensitätsverlaufs des Bildpotentialzustands in Abhängigkeit von der Temperatur.

ke naheliegend, dass bei der Präparation zu hoch geheizt wurde und versehentlich mehr als nur Multilagen desorbiert wurde. Diese Erklärung ist aber schon von präparativer Seite her auszuschließen, da die Desorption der Multilagen bei niedriger Temperatur über einen langen Zeitraum erfolgte und die Desorption aus der Monolage eine erheblich größerer Barriere haben sollte. Darüber hinaus würde dies nicht erklären, warum die (gemessene) Bedeckung temperaturabhängig ist, denn bei RT sieht man im 2PPE-Spektrum keinen Bildpotentialzustand, was einer vollen Bedeckung entspricht. Auch kann Desorption ausgeschlossen werden, zum einen da diese bei hoher Temperatur erfolgen würde und nicht beim Einkühlen, zum anderen da der Prozess vollständig reversibel ist. Eine eingehende Untersuchung des Phänomens war also notwendig.

Zunächst wurden die Auswirkungen der temperaturabhängigen Änderungen auf die strukturelle Ordnung untersucht, auch um die unerwarteten 2PPE-Ergebnisse zu verifizieren und experimentelle Fehler auszuschließen. Wie bereits in der vorherigen Studie dargestellt, findet man bei 90 K scharfe LEED-Reflexen, die die 6×3 -Struktur widerspiegeln (Abb. 25a). Im Bereich um 150 K werden die Reflexe zunehmend unscharf, um bei Raumtemperatur in diffuse Intensität überzugehen. Auch dieser Prozess ist vollständig reversibel. Damit ist klar, dass die Veränderung in den 2PPE-Spektren mit einer strukturellen Veränderung des Films einhergeht. Um das Temperaturverhalten quantitativ herauszuarbeiten, wurden sowohl die Intensität des Signals des Bildpotentialzustandes aus den 2PPE-Spektren, wie auch der LEED-Kontrast ausgewertet und gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 25d). Die Daten der beiden unterschiedlichen

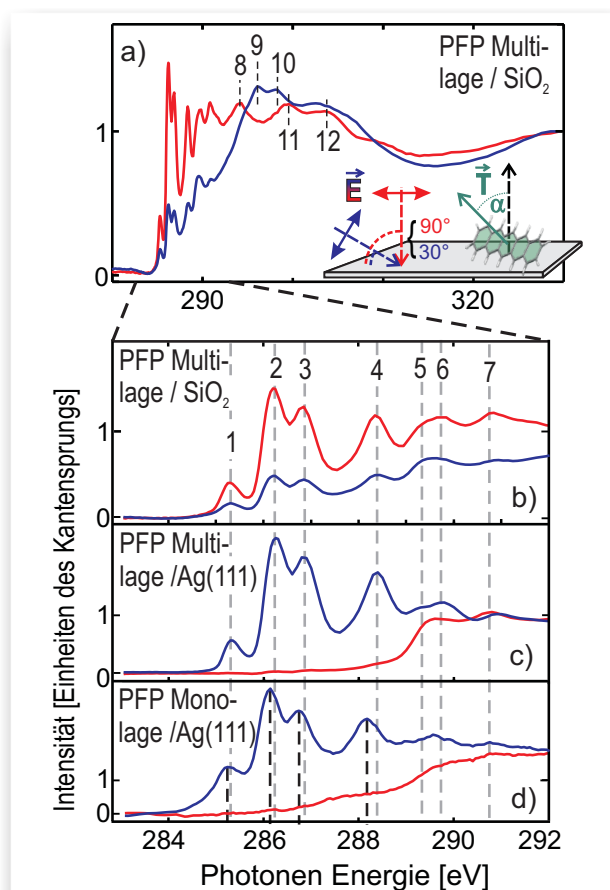


Abbildung 26: Orientierungsabhängige NEXAFS-Spektren von PFP Schichten. Die Spektrale Signatur bleibt auch in der Monolage auf Silber erhalten mit vernachlässigbarer Verbreiterung der Peaks. Dies ist ein deutliches Indiz für eine schwache Metall-Organik-Wechselwirkung. Der Dichroismus in Mono- und Multilagen auf Ag(111) ist stark ausgeprägt und belegt die Annahme liegender Moleküle.

Methoden zeigen in guter Übereinstimmung den selben Verlauf. Ein gemeinsamer Fit mit einer Boltzmannkurve ergibt für den Phasenübergang eine kritische Temperatur von 145 K. Ein Modell, welches diesen Befund erklären könnte, wäre der Übergang von einer kommensurablen, aber um die lange Molekülachse verkippten Phase (bei 90 K) in eine Phase ungeordneter, aber flach liegender Moleküle (bei RT). Da ein verkipptes PFP-Molekül weniger Platz benötigt als ein flach liegendes Molekül, würde die Bildung derartiger Inseln zu freien Flächen führen. Eine andere Erklärung könnte sein, dass Moleküle von der ersten in die zweite Lage wandern. Allein aufgrund der 2PPE- und LEED-Daten kann der Phasenübergang also beobachtet, nicht aber erklärt werden. Daher wurde der Phasenübergang zusätzlich mit NEXAFS untersucht. NEXAFS liefert hier Informationen über die Stärke der Anbindung an das Substrat, vor allem aber könnte durch Bestimmung des Dichroismus eine Veränderung der Orientierung des Moleküls nachgewiesen werden. Da zum Zeitpunkt der Studie noch keine systemati-

schen NEXAFS-Untersuchungen an PFP (vor allem bzgl. des Dichroismus) in der Literatur verfügbar waren, wurde zunächst ein Referenzsystem untersucht. Einfach wäre es natürlich, hierzu lediglich vor der Herstellung der Monolage die Multilage auf Ag(111) zu untersuchen. Allerdings birgt dies eine Gefahr, da PFP im Multilagenwachstum auf Silber stark entnetzt, wie zuvor gezeigt. Insbesondere bei senkrechtem Einfall des Synchrotronlichts könnten die Spektren der vermeintlichen Multilage also zu großem Anteil Intensitätsbeiträge der Monolage zwischen den Multilagen-Inseln aufweisen. Daher wurden zunächst Spektren einer PFP-Multilage auf dem schwach wechselwirkenden Substrat SiO₂ aufgenommen.¹⁰ Dieses System hat zudem den Vorteil, dass die Struktur aus Röntgenbeugungsexperimenten bekannt ist [43]. In Abbildung 26a und b sind Spektren einer PFP Multilage auf SiO₂ gezeigt. Mindestens zwölf Resonanzen werden gefunden, beginnend mit sehr scharfen π^* -Resonanzen bei niedrigen Energien bis hin zu breiten σ^* -Resonanzen bei hohen Energien. Auch ist ein deutlicher Dichroismus zu erkennen, die π^* -Resonanzen zeigen bei senkrechtem Einfall des Synchrotronlichts (also $\mathbf{E} \parallel$ zur Oberfläche) wesentlich höhere Intensität als unter streifendem Einfall. Mindestens die ersten vier Resonanzen können π^* -Anregungen zugeordnet werden. Diese Resonanzen wurden Anregungen aus den inäquivalenten C1s-Startzuständen (vgl. Kap. 4.3) in die ersten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO, LUMO+1) zugeordnet, eine Annahme, die anhand des Dichroismus belegt wurde. Damit ist das Übergangsdipolmoment der ersten Resonanzen wie beim Benzol(-thiol) senkrecht zur Ringebene. Da die Bestimmung der absoluten Lage des Ionisationspotentials (und damit der Absorptionskante) allein anhand experimenteller Daten problematisch ist (vgl. Kap. 6), wurden zur quantitativen Auswertung des Dichroismus nur die ersten drei Resonanzen verwendet, die, wie man deutlich an den Spektren der Multilage auf Silber (Abb. 26c) sehen kann, klar vor der Absorptionskante liegen. Da das Ergebnis mit $\alpha = 77 \pm 5^\circ$ mit dem aus Röntgenbeugung bestimmten Verkippungswinkel des Moleküls von $80 \pm 1^\circ$ übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die getroffene Zuordnung korrekt ist. Anhand der Spektren auf SiO₂ sind nun also die spektrale Form, die Breite der Signale und der Dichroismus zumindest der ersten drei Resonanzen bekannt und konnten so zur vergleichenden Untersuchung des Systems PFP/Ag(111) herangezogen werden. NEXAFS-Spektren der PFP Multilage auf Silber zeigen ebenfalls einen starken, allerdings zur Multilage auf

¹⁰Auch hier kommt es natürlich zu Entnetzung, allerdings gibt es zum einen keine geschlossene Monolage und zum anderen wären deren Spektren aufgrund der schwachen Wechselwirkung auch nahezu unverändert.

SiO₂ inversen Dichroismus. Ein resultierender Winkel von $\alpha = 11 \pm 6^\circ$ bestätigt das aus STM und XSW entwickelte Strukturmodell eines liegenden Polymorhps mit flachem Herringbone-Winkel. Damit war, obgleich nicht zentral in dieser Studie, der letzte Beweis geliefert, dass PFP auf Ag(111) nicht nur eine andere Orientierung einnimmt als auf Isolatoren, sondern die Moleküle tatsächlich eine andere Einheitszelle bilden.¹¹ Neben dem veränderten Dichroismus gibt es aber keine signifikanten Unterschiede zwischen Multilagenspektren auf Ag(111) und SiO₂. Spektren, der durch Abheizen hergestellten Monolage weisen ebenfalls nur geringe Veränderungen auf. Durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche kommt es zunächst zu einer leichten Verschiebung ($< 0,2$ eV) hin zu niedrigeren Energien. Grund hierfür ist eine Abschirmung des während des NEXAFS-Prozesses auftretenden C1s-Kernlochs (*core-hole screening*). Da diese Verschiebung klein aber signifikant ist, können daran Multilagen- und Monolagen-Signale unterschieden werden (vgl. Abb. 26 c und d). Weiterhin erfahren die π^* -Resonanzen eine Verbreiterung ($\approx 0,1$ eV) durch die Wechselwirkung mit dem Metall. In einem zusätzlichen Experiment mit einer Sub-Monolage wurde sichergestellt, dass die Verbreiterung nicht durch eine Überlagerung aus Monolage und theoretisch denkbaren Multilagenresten resultiert. Die Verbreiterung ist, verglichen mit Verbreiterungen, wie sie zum Beispiel für PEN auf Ag(111)[45] oder PFP auf Cu(111)(vgl. Kap. 4.3) auftreten, sehr gering. Dies passt mit der Feststellung aus XSW-Experimenten, dass der Abstand von PFP zu Ag(111), bedingt durch die Fluoratome mit $3,16$ Å, vergleichsweise groß ist, zusammen und zeigt die schwache Wechselwirkung mit dem Substrat. Die quantitative Auswertung des Dichroismus bei 75 K ergab einen Verkipfungswinkel von $8 \pm 6^\circ$. Dies bestätigt die, anhand der STM- und XSW-Daten postulierte, flache Adsorptionsgeometrie. Ähnlich zu den 2PPE- und LEED-Experimenten wurden NEXAFS-Spektren in vielen Temperaturschritten bis hin zu Raumtemperatur aufgenommen. Dabei zeigten sich weder in der Struktur noch im Dichroismus signifikante Änderungen.

Der Phasenübergang geht also weder mit einer Änderung der (vertikalen) Orientierung, noch mit einer signifikanten Änderung der schwachen Metall-Organik Wechselwirkung einher. Damit ist auch ein Übergang von einem signifikanten Anteil der Moleküle in die zweite Lage ausgeschlossen.

Anhand der vorliegenden 2PPE-, LEED- und NEXAFS-Erkenntnisse kann der Pha-

¹¹Im Festkörper Polymorphismus nehmen die Moleküle einen Herringbone Winkel von etwa 90° ein. Der hier gefundene Dichroismus ist damit bei keiner Orientierung der Einheitszelle zur Oberfläche vereinbar.

senübergang nun, wie in Abbildung 27 veranschaulicht, erklärt werden. Bei tiefen Temperaturen liegen hoch geordnete, dicht gepackte PFP-Inseln flach liegender Moleküle vor. Dazwischen gibt es große Bereiche freien Silbers, sodass es in 2PPE-Experimenten zur Ausbildung von entsprechenden Bildpotentialzuständen kommen kann. Mit steigender Temperatur kommt es zu Diffusion und damit schließlich zur Auflösung der großen Inseln, da die laterale inter-molekulare Wechselwirkung zwischen planaren fluorierten Molekülen schwach ist. Gleichzeitig ist die Festlegung auf kommensurable Adsorptionsplätze auf der Oberfläche aufgrund der Größe der Moleküle ebenfalls schwach, sodass Diffusion auch hierdurch nicht unterdrückt wird. Im Temperaturbereich zwischen 130 K und 160 K kann der Substrateinfluss noch daran erkannt werden, dass aus den scharfen LEED-Reflexen vor deren Verschwinden zunächst ein Hexagon wird. Dies zeigt, dass die einsetzende Diffusion zunächst noch entlang der drei Symmetrieachsen des Substrates erfolgt, also noch eine präferentielle Orientierung auch außerhalb großer Inseln vorliegt. Schließlich diffundieren die Moleküle oberhalb von 160 K frei auf der Oberfläche. Dass dies noch weit unter Temperaturen bei denen Desorption einsetzt der Fall ist, liegt an der Form des Bindungspotentials. Die Tiefe des Potentialtopfes ist sehr groß, die laterale Korrugation des Potentials hingegen sehr klein¹². Dies ist in Anbetracht der Größe und der planaren Geometrie des Moleküls keineswegs verwunderlich. Die Bindung an das Substrat kann als Summe der atomaren Van-der-Waals-Wechselwirkungen und der des π -Systems aufgefasst werden. Da, wie auch an den Versatzlinien zu erkennen, dabei nur eine geringe Übereinstimmung der Molekülgeometrie mit der Substratgeometrie vorliegt, ist die genaue laterale Position für die Gesamt-Bindungsstärke von geringer Bedeutung. Bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs kommt es durch die nahezu frei diffundierenden Moleküle nicht mehr zur Ausbildung von freien Bereichen, deren Größe für die Bildung von Bildpotentialzuständen ausreicht. Während also die effektive Bedeckung (wie sie zum Beispiel mit XPS gemessen würde) bei 90 K und bei Raumtemperatur gleich ist, scheint die Bedeckung im 2PPE Experiment zu variieren. Dosierte man bei Raumtemperatur PFP nach, und zwar soviel, wie laut 2PPE-Auswertung an der nominellen Bedeckung fehlt, so findet man auch bei 90 K keine freien Bereiche (also keinen Silber Bildpotentialzustand in den 2PPE-Spektren). Auf dem Weg zu einer perfekten Monolage muss eine solche Schicht allerdings noch einmal getempert werden, da man unweigerlich

¹²Diese Annahme ist tatsächlich auch ein Ergebnis der bereits im vorigen Kapitel angesprochenen, später erschienenen DFT Studie. Einzelne Adsorptionsplätze unterscheiden sich dort um maximal 0,22 eV während die gesamte Bindungsenergie im Mittel $\approx 1,2$ eV beträgt.

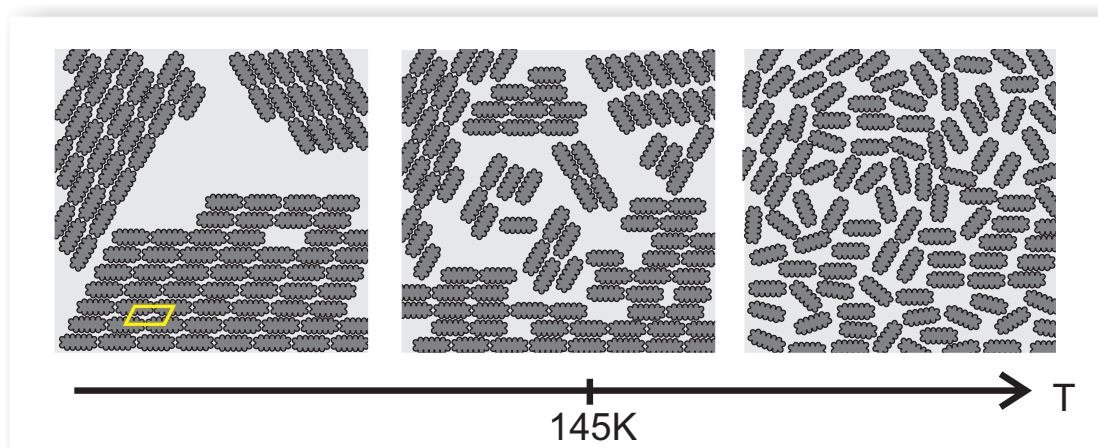


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Phasenübergangs. Bei tiefen Temperaturen liegen hoch geordnete, stabile Inseln vor, dazwischen freie Bereiche, deren Größe die Ausbildung eines Bildpotentialzustands zulassen. Um 145 K beginnen die Inseln in kleinere Kompartimente zu zerfallen, Interdiffusion setzt ein. Die azimuthale Ausrichtung der einzelnen Moleküle bleibt noch erhalten. Oberhalb der kritischen Temperatur diffundieren die Moleküle frei in der Monolage, es gibt keine freien Bereiche mehr, deren Größe zur Ausbildung eines Oberflächenzustandes ausreichen würde.

auch wieder Bi-Lagen-Bereiche erzeugt. Ergebnis dieser Vorgehensweise war jedoch wieder die Situation einer unvollständigen Monolage bei tiefen Temperaturen. Zum einen erscheint damit die Präparation einer geschlossenen Monolage ohne Bi-Lagen-Anteile nahezu unmöglich, zum anderen betont es die noch nicht beantwortete Frage: Warum führt das Abheizen der Multilage zu einer Bedeckung von nur etwa 70%, während Dosierung bei Raumtemperatur offensichtlich geschlossene Lagen produzieren kann? Die Antwort auf diese Frage ist bei der Erstellung des Manuskripts vielfach diskutiert worden. Die meiner Meinung nach plausibelste Erklärung liegt in einer Auffassung der ungeordneten Phase bei hohen Temperaturen als zweidimensionales Gas. Diese Erklärung kann anhand der Daten nicht eindeutig belegt werden und ist deshalb nicht in die Veröffentlichung eingeflossen. Dennoch soll das Modell an dieser Stelle kurz diskutiert werden.

Im Bild eines Übergangs von einem 2D-Festkörper in ein 2D-Gas steht der große Dichteunterschied zwischen der festen und der gasförmigen Phase im Einklang mit der Zunahme der mit 2PPE beobachtbaren Bedeckung. Weiterhin passt das Bild einer Gasphase besser als das Bild einer 2D-Flüssigkeit, da letztere, aufgrund der in Flüssigkeiten auftretenden charakteristischen Abstände, im LEED-Bild ringförmige Strukturen hervorrufen würde, die nicht beobachtet wurden. Erhitzt man eine Probe auf die für Mul-

tilagendesorption nötige Temperatur, so steigt die kinetische Energie der einzelnen Moleküle, die Diffusion wird beschleunigt. Dies kann man im Bild eines 2D-Gases als inneren „Druck“ verstehen. Im Bereich der Multilagendesorption ist die Energie der Moleküle so groß, dass einige Moleküle aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen in der Schicht in die Bi-Lage ausweichen (dies kann beispielsweise an Stufenkanten geschehen). Da die Temperatur so gewählt ist, dass Moleküle aus höheren Lagen desorbieren, können einmal in die Bi-Lage gebrachte Moleküle nicht mehr in die Monolage zurückkehren. Dieser Prozess läuft so lange ab, bis der „Druck“ in der Monolage soweit reduziert ist, dass keine Moleküle mehr in die Bi-Lage übergehen. Dieses Bild würde erklären, warum experimentell immer wieder eine Bedeckung von 70% erreicht wird. Bei einer statistischen Desorption müsste die resultierende Bedeckung stark von der Dauer des Heizens abhängen und im Experiment demnach stärker variieren. Außerdem müsste es dann möglich sein, die Monolage vollständig zu desorbieren, was aber, wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, nicht möglich ist. Neuere STM-Daten von de Oteyza u.a. [40] zeigen eine geordnete, geschlossene Struktur von PFP auf Ag(111) bei Raumtemperatur, die keine Versatzlinien aufweist. Was zunächst widersprüchlich erscheint, lässt sich ebenfalls durch das beschriebene Bild einer 2D-Gasphase erklären. Durch Dosierung bei Raumtemperatur wird eine geschlossene, nicht kommensurable, aber geordnete Monolage erzeugt (die allerdings sicher auch Bi-Lagen-Bereiche enthält). Diese Phase ist fest, im Gegensatz zu der von uns beobachteten ungeordneten Phase bei Raumtemperatur. Im Experiment in dieser Studie wurde allerdings durch das Abheizen der Multilagen in einem höheren Temperaturbereich, wie beschrieben, die Bedeckung verringert. Durch das Abkühlen auf Raumtemperatur liegen die zu vergleichenden Filme zwar wieder bei gleicher Temperatur vor, in vorliegendem Fall allerdings durch das Fehlen von Molekülen gewissermaßen bei niedrigerem „Druck“. Dadurch diffundiert PFP bei dem hier vorgestellten Präparationsweg bei Raumtemperatur frei auf Ag(111), während es im Experiment von de Oteyza u.a. sterisch geblockt ist.

Die Präparation von Monolagen durch Desorption von Multilagen hat sich für viele Systeme als eine ideale Methode herausgestellt. Sie funktioniert natürlich nicht auf schwach wechselwirkenden Substraten wie SiO_2 , da die Monolage dort nicht gegenüber den Multilagen stabilisiert ist. Diese Studie hat gezeigt, dass selbst in Fällen, in denen letztere Bedingung erfüllt ist, zusätzliche Komplikationen auftreten können. Es zeigte sich, dass im Falle von PFP auf Ag(111) eine geschlossene Monolage nicht gleichbedeutend mit einer dicht gepackten Monolage ist. Es scheint in diesem Fall nicht möglich,

gleichzeitig freie Substratflächen und Bi-Lagen auszuschließen.

Darstellung der Eigenleistung

Die Planung, Durchführung und Auswertung der NEXAFS-Studie in Berlin sowie die Auswertung der LEED-Daten lagen in meiner Verantwortung. Insgesamt war das Projekt von enger, Arbeitsgruppen übergreifender Zusammenarbeit zwischen Manuel Marks und mir, unter direkter Betreuung durch Prof. Gregor Witte, geprägt. Während des gesamten Projekts gab es einen ständigen Austausch, sodass Fragestellungen und Diskussionen schon begleitend zu den Experimenten gemeinsam erörtert wurden. Auch die Ausarbeitung des Manuskripts erfolgte gemeinsam unter der Betreuung durch Prof. Dr. Witte und Prof. Dr. Höfer.

4.3 Substratinduzierte Zersetzung von Perfluoropentacen

Monolagen auf den Münzmetallen

Das Interesse an PFP liegt, wie in der Einführung dargestellt, nicht nur in seinen elektronischen Eigenschaften begründet, sondern auch darin, dass hier durch das Konzept der Perfluorierung ein gegenüber Umgebungsbedingungen empfindliches Molekül (PEN) stabilisiert wird. Tatsächlich wird durch die Perfluorierung Oxidation unterbunden und die weiter erhöhte Hydrophobizität könnte sogar eine Verkapselung von Bauelementen überflüssig machen[46]. Umso erstaunlicher waren die Probleme, die sich in den Studien auf Silber ergaben. Schon bei der ersten Charakterisierung (siehe Kap. 4.1) war aufgefallen, dass die Monolage nicht intakt desorbiert. Dies war besonders deshalb erstaunlich, da alle Indizien auf eine eher schwache Wechselwirkung hindeuteten. Der mit XSW [38] gefundene Abstand ist wesentlich größer als bei PEN ($\approx +0,5\text{\AA}$) und auch die NEXAFS-Daten aus der Studie zum Phasenübergang zeigen eine sehr schwache Wechselwirkung im Vergleich zum nicht fluorierten Analogon. Und dennoch gibt es nicht nur auf Ag(111) sondern, auch auf Kupfer[47] Hinweise darauf, dass der zuvor beschriebene Phasenübergang nicht die einzige Komplikation ist. Gleichzeitig gibt es wenig Literatur zum Einfluss der Fluorierung von Aromaten auf deren Stabilität an Oberflächen und die vorhandenen Veröffentlichungen zeichnen kein einheitliches Bild. Während von der Zersetzung von C_6F_6 auf Silber [48] berichtet wird, gibt es Hinweise auf intakte Desorption vom reaktiveren Kupfer [49]. Darüber hinaus gab es während der Experimente zur letzten Studie auch Hinweise auf Strahlenschäden, wenn Multilagen untersucht wurden. Da all diese Indizien das Gesamtkonzept der Fluorierung in Frage stellen, haben beschäftigt sich die vorliegende Studie eingehend mit der Stabilität von PFP Filmen auf den drei am häufigsten untersuchten Metallsubstraten. Dazu wurden jeweils auf (111)-Einkristallen NEXAFS und XPS Spektren für verschiedene Heiztemperaturen aufgenommen und quantitativ ausgewertet. Dies wurde begleitet durch Experimente zum Einfluss von Defekten und Strahlenschäden, sowie DFT-Rechnungen für alle drei Systeme.

Als Referenzsystem für XPS wurde, wie zuvor für NEXAFS, eine Multilage PFP auf SiO_2 gewählt. Betrachtet man das in Abbildung 28 gezeigte $\text{C}1s$ -Spektrum, so erkennt man zwei klar getrennte Signale. Beide sind durch die Fluorierung im Vergleich zum PEN $\text{C}1s$ -Signal zu höheren Bindungsenergien verschoben, wobei die Verschiebung für Kohlenstoffatome, die direkt an Fluor gebunden sind ($\text{C}(\text{F})$, 1,2,4 in Abb. 28), um 1,5 eV größer ist. Die Flächen der Signale spiegeln hierbei die Stöchiometrie exakt wider, wo-

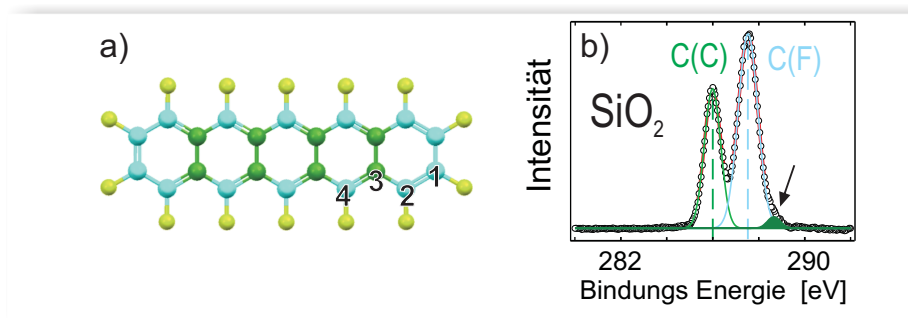


Abbildung 28: Die Kohlenstoffatome im PFP-Molekül weisen unterschiedliche Verschiebungen im C1s-XPS auf. Besonders deutlich ist der Unterschied naturgemäß zwischen Atomen, die nur Kohlenstoffnachbarn haben (C(C), 3) und Atomen, die an Fluor gebunden sind (C(F), 1,2,4).

bei sich die Halbwertsbreiten der beiden Signale unterscheiden. Grund hierfür ist die Inäquivalenz der C(F)-Signale. Neben der Bindung zu Fluor ist entscheidend, ob der jeweils benachbarte Kohlenstoff ebenfalls an ein Fluoratom gebunden ist oder nicht. So findet man insgesamt vier unterschiedliche Kohlenstoffatome, wie in Abbildung 28a eingezeichnet. Ein entsprechender Fit mit vier Signalen gleicher Halbwertsbreite führt so zum besten Ergebnis. Da beim Auftreten weiterer Spezies der Fit mit zwei Signalen für PFP stabiler ist, wurde für die Heizserien das Modell mit zwei Signalen unterschiedlicher Halbwertsbreite verwendet. Interessanterweise findet man unabhängig davon, ob man zwei oder vier Signale verwendet, ein weiteres kleines Signal in der hochenergie Flanke, welches in Abbildung 28b mit einem schwarzen Pfeil markiert ist. Die Zuordnung dieses (reproduzierbaren) *shake-up*-Satelliten konnte nicht geklärt werden, da die Energiedifferenz zu keinem der anderen Signale mit einer bekannten Valenzanregung (z.B. HOMO \rightarrow LUMO) übereinstimmt. Vermutlich liegt der Grund hierfür in einer Verzerrung der Orbitale durch das im Prozess entstehende Kernloch[50]. Unter Kenntnis des ungestörten PFP-Spektrums konnten nun Filme auf Metallen untersucht werden. Dazu wurde wie folgt vorgegangen: Die Präparation einer Monolage erfolgte für jedes Metall durch thermische Desorption einer Multilage. Da die Temperaturmessung auf unterschiedlichen Probenhaltern trotz direktem Kontakt des Thermoelements mit der Probenoberfläche immer einen Fehler (typ. ± 10 K) aufweisen kann, wurde die Desorption der Multilagen visuell überwacht. Dies ist möglich, da die auf Metallen stark entnetzenden Filme bereits bei nominellen Dicken von nur 10 nm Licht stark streuen und den metallischen Glanz unterdrücken. Dieses Vorgehen stellt sicher, dass in allen Fällen die Multilage vollständig

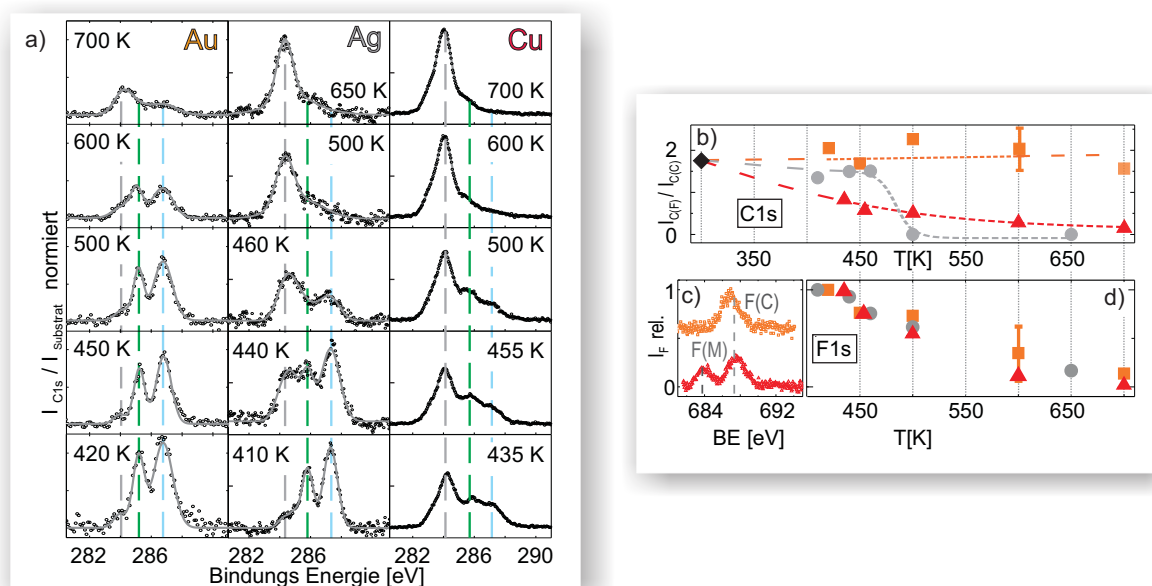


Abbildung 29:

Links: XP-Spektren von PFP Monolagen auf den Münzmetallen in Abhängigkeit für verschiedene Heizschritte. Rechts: Quantitative Auswertung des Verhältnisses der beiden C1s-Spezies sowie der Entwicklung der F1s-Intensität.

abgeheizt wurde. Anschließend wurde die Monolage mit XPS und NEXAFS untersucht, bevor auf die nächste Temperatur geheizt wurde. Während der Abkühlphase nach jedem Heizschritt wurden die nächsten XPS und NEXAFS-Spektren aufgezeichnet. Auf diese Weise wurde für alle drei Oberflächen vorgegangen. Die hohe Auflösung von synchrotron-basiertem XPS erlaubt es, die ablaufenden Veränderungen quantitativ auszuwerten. Der Verlauf des Intensitäts-Verhältnisses C(F) zu C(C) ist dazu in Abbildung 29b neben den Spektren gezeigt. Betrachtet man zunächst die Spektren der Monolagen (Abb. 29a, unterste Reihe), so fällt auf, dass PFP auf Gold und Silber praktisch ungestört vorliegt, während das Spektrum auf Kupfer bereits stark vom Referenzspektrum abweicht. Auf den Edelmetallen ist lediglich eine Verschiebung des gesamten Spektrums um 0,7 eV zu beobachten, ein Effekt der Abschirmung des Kernlochs (*core-hole-screening*). Im Gegensatz dazu enthält das Spektrum auf Kupfer dominante Anteile nicht fluorierter Spezies (niedrige Bindungsenergien). Das ursprüngliche PFP-Dublett ist noch zu erkennen, allerdings ist das Verhältnis der Intensitäten zwischen C(C) und C(F) bereits umgekehrt. Offensichtlich findet im Falle der Monolage auf Cu(111) bereits während der thermischen Desorption der Multilage eine starke Zersetzung der Monolage statt. Auch im weiteren

Verlauf gibt es deutliche Unterschiede zwischen den drei Metallen. Während PFP auf Gold stabil ist und bei hohen Temperaturen vorwiegend Desorption stattfindet, schreitet die Zersetzung auf Kupfer weiter voran, ohne dass substantiell Kohlenstoff desorbiert. Die Zersetzungsprodukte sind offenbar sehr stark an die Oberfläche gebunden. Das Verhalten der PFP Monolage auf Silber liegt genau zwischen diesen beiden Extremen. Nach Desorption der Multilage liegt zunächst noch intaktes PFP vor, bei 460 K dominiert jedoch, ähnlich wie bereits im ersten Spektrum auf Kupfer, der defluorierte Anteil. Ein erneuter Blick auf den quantitativen Verlauf (Abb. 29b verdeutlicht die Unterschiede noch einmal. Auf Gold entspricht das Verhältnis innerhalb der experimentellen Genauigkeit der ursprünglichen Stöchiometrie, gleiches gilt für die ersten Heizschritte auch auf Silber. Im Falle von Silber ändert sich das Verhältnis dann fast sprunghaft zwischen 450 K und 500 K. Dieser Sprung liegt für Kupfer wahrscheinlich schon unterhalb des beobachteten Temperaturbereichs, hier findet man von Beginn an eine geänderte Stöchiometrie, die sich weiter in Richtung Defluorierung verschiebt. Zusätzlich aufgenommene F1s-Spektren liefern quantitativ keine neuen Informationen, da die Intensität in Abhängigkeit von der Temperatur für alle drei Proben gleichermaßen abnimmt. Fluor verlässt in allen Fällen die Oberfläche, im Falle von Gold mit dem intakten Molekül (Desorption), im Falle von Silber und Kupfer als Abbauprodukt (Dissoziation). Die Spektren liefern aber ein weiteres interessantes Detail. Auf Cu(111) tritt neben dem typischen PFP-F1s Signal F(C) ein weiteres Signal auf, dessen Bindungsenergie es als F(Cu) identifiziert. Dies zeigt, dass (mindestens im Falle von Kupfer) PFP zersetzt wird, indem eine durch das Metall vermittelte Fluorabstraktion stattfindet. Im weiteren Verlauf der Heizserie verschwindet die F–Cu Spezies wieder, da mit steigender Temperatur entropiebedingt gasförmige Produkte bevorzugt werden. Als gasförmige Abgangsgruppe erscheint HF als sinnvoll, ein Produkt, das in der ersten Studie dieses Kapitels 4.1 bereits mit TDS nachgewiesen wurde. Vergleicht man die Standardbildungsenthalpien der Metallfluoride mit der von HF, wird der Einfluss der F–M-Bindung auf den Zersetzungsprozess klar. Die Cu–F Bindung ($\Delta_f H_s^0(\text{CuF}) = -2,91 \text{ eV}$) ist etwas stärker als die H–F-Bindung ($\Delta_f H_s^0(\text{HF}) = -2,83 \text{ eV}$). Hingegen ist Ag–F ($\Delta_f H_s^0(\text{AgF}) = -2,12 \text{ eV}$) weniger stabil als H–F, sodass bei den vorherrschenden Temperaturen sofort Desorption stattfindet und daher AgF nicht nachgewiesen werden konnte. Interessant in diesem Zusammenhang ist auch, dass für AuF kein Wert angegeben werden kann, da die Verbindung nicht stabil ist. Die Ergebnisse stellen damit die intermediäre M–F Bindung als essentiellen Schritt für die Dissoziation heraus.

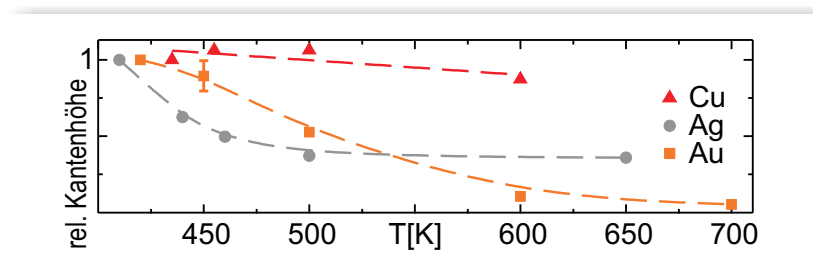
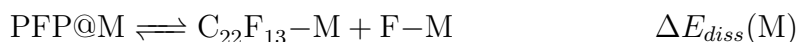


Abbildung 30: Quantitativer Verlauf der Kohlenstoffbedeckung anhand der Höhe des NEXAFS-Kantensprungs in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen stehen in hervorragender Übereinstimmung mit der Interpretation der experimentellen Ergebnisse. Betrachtet man die Abstraktion eines Fluoratoms vom mittleren Ring¹³ des PFP Moleküls, so ist diese in Gegenwart einer Metalloberfläche wesentlich günstiger als in der Gasphase (z.B. $E_{Diss}(gas) - E_{Diss}(Cu) = 2,1$ eV). Für adsorbierte Moleküle zeigen die Rechnungen sogar qualitativ das aus dem Experiment erwartete Ergebnis. Die erste Abstraktion von Fluor



ist auf Kupfer stark exotherm (-1,9 eV), auf Silber noch leicht exotherm (-0,1 eV) und auf Gold endotherm (+0,4 eV). Damit zeigt auch DFT, trotz aller Einschränkungen solcher Rechnungen, dass Dissoziation nur auf den beiden ersten Metallen, nicht aber auf Gold stattfindet. Um die quantitative Betrachtung abzuschließen wird an dieser Stelle die quantitative Auswertung der NEXAFS-Daten vorgezogen. Da die Höhe des Kantensprungs von der Kohlenstoffbedeckung abhängt, kann aus NEXAFS-Spektren, die nicht auf das Nachkantensignal normiert sind, die relative Bedeckung mit Kohlenstoff bestimmt werden. In Abbildung 30 sind die relativen Höhen des Kantensprungs¹⁴ gegen die Temperatur aufgetragen. Der Verlauf spiegelt das oben beschriebene Verhalten eindeutig wider. Auf Gold findet man typisches Desorptionsverhalten, auf Kupfer findet praktisch keine Desorption von Kohlenstoff statt. Auf Silber findet zunächst noch Desorption statt, jedoch genau in dem Temperaturbereich, in dem die XPS Spektren be-

¹³Typischerweise ist dies die reaktivste Stelle des Moleküls, da Übergangszustände durch das π -System stabilisiert werden. PEN oxidiert an dieser Stelle zum Chinon, auch die Bildung des Schmetterlingsdimers über eine 4+2-Cycloaddition erfolgt an dieser Stelle.

¹⁴= Intensität bei 330 eV, normiert auf die Intensität im ersten Schritt.

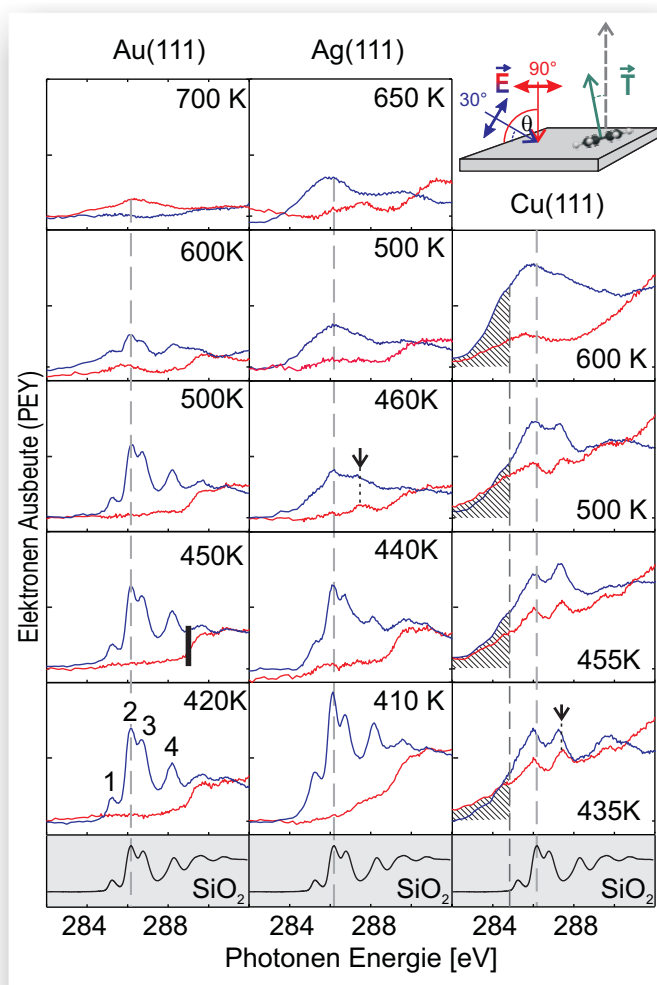


Abbildung 31:
NEXAFS-Spektren von PFP Monolagen auf den drei Münzmetallen für verschiedenen Heizschritte. Zum Vergleich sind unten in jeder Spalte Spektren einer PFP Multilage auf SiO_2 gezeigt. Die Spektren sind nicht in Einheiten des Kantensprungs gezeigt, sondern nur intensitätsnormiert. Innerhalb einer Spalte sind die Intensitäten so quantitativ vergleichbar.

ginnende Zersetzung zeigen, stagniert die Desorption, da als Zersetzungsprodukte stark gebundene Kohlenstoffspezies an der Oberfläche zurück bleiben. Ganz offensichtlich sind die Energiebarrieren für Desorption und Zersetzung hier sehr ähnlich, sodass die Prozesse über einen gewissen Temperaturbereich konkurrieren.

Neben der quantitativen Auswertung liefern die NEXAFS-Daten auch weitere qualitative Informationen. Die zu den XPS-Serien analoge Auftragung der NEXAFS-Daten in Abbildung 31 zeigt deren Entwicklung mit der Temperatur. Grau hinterlegt ist das bereits im letzten Kapitel diskutierte Referenzsystem PFP/ SiO_2 . Die Referenzspektren wurden, zur besseren Vergleichbarkeit, um die Relaxations-Verschiebung der Monolagenspektren von 0,2 eV verschoben. An dieser Stelle sei kurz erwähnt, dass dieser Zielzustandseffekt wesentlich kleiner ist als die Kernlochabschirmung im XPS von 0,7 eV. Der Grund hierfür ist einfach. Im XPS wird das Kernloch eines echt ionisierten Mo-

leküls durch die Spiegelladung der Oberfläche stabilisiert. Im Gegensatz dazu ist das Gesamtmolekül bei NEXAFS nach außen neutral, da die Anregung in gebundene Molekülzustände erfolgt. Der Unterschied, den die Nähe zur Metalloberfläche verursacht, ist aufgrund der schwachen Wechselwirkung der unbesetzten PFP Orbitale mit dem Metall vergleichsweise klein. Bereits im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, dass Spektren der Monolage auf Silber darüber hinaus kaum Unterschiede zur Multilage aufweisen. Wie erwartet gilt dies auch für Monolagen auf Gold. Die ersten vier Resonanzen sind auf den Edelmetallen nur marginal verbreitert und der Dichroismus zeigt liegende Moleküle. Wie schon in den XP-Spektren beobachtet, weicht das Verhalten auf Kupfer stark ab. Die ursprüngliche Struktur geht fast vollständig verloren. Stattdessen findet man anhand der bei niedrigen Energien auftretenden Intensität einen eindeutigen Hinweis auf Kohlenstoff, der Teil eines π -Systems ist, aber kein Fluoratom in der direkten Nachbarschaft besitzt. Außerdem ist der Dichroismus deutlich verändert, die spektrale Struktur ist nun unter senkrechtem Lichteinfall ähnlich intensiv wie unter streifendem Einfall. Beides steht in Einklang mit der bisherigen Beschreibung, denn die beobachtete Defluorierung sorgt nicht nur für die Entstehung unfluorierter aromatischer Systeme, sondern führt, wie aus den DFT-Rechnungen hervorging, durch kovalente Bindung an das Substrat auch zu einer Verzerrung der Molekül- und/oder Orbital-Geometrie. Im Zusammenhang mit solch veränderten unbesetzten Orbitalen ist auch die neue Resonanz bei 287,3 eV (schwarzer Pfeil in Abb.31) zu sehen. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist sie dem teilfluorierten PFP zuzuschreiben, da sie während der Dissoziation auf Kupfer und (bei höheren Temperaturen) auch auf Silber auftritt, um dann bei sehr hohen Temperaturen, wenn nur noch vollständig defluorierte Fragmente vorliegen, wieder in der Gesamtintensität zu verschwinden. Insgesamt unterstützt der Verlauf der NEXAFS-Spektren die bisherigen Interpretationen. Auf Gold findet man bis hin zu 600 K die Feinstruktur ungestörter PFP Moleküle, wobei die Intensität aufgrund der Desorption stark abnimmt, während die von Beginn an stark verbreiterten und veränderten Resonanzen von PFP auf Kupfer immer breiter werden, ohne in der Intensität abzunehmen. Wieder liegt das Verhalten von PFP auf Silber zwischen dem auf den anderen beiden Metallen. Spektren, in denen Anzeichen von Desorption gefunden werden, weichen schon ab 460 K Spektren die denen auf Kupfer sehr ähneln.

Bei vielen Oberflächenreaktionen spielen Defektstellen eine wichtige Rolle. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen von PFP in elektronischen Bauelementen mit „rauen“ Metallelektroden erschien daher eine Untersuchung des Einflusses von Defekten sinnvoll.

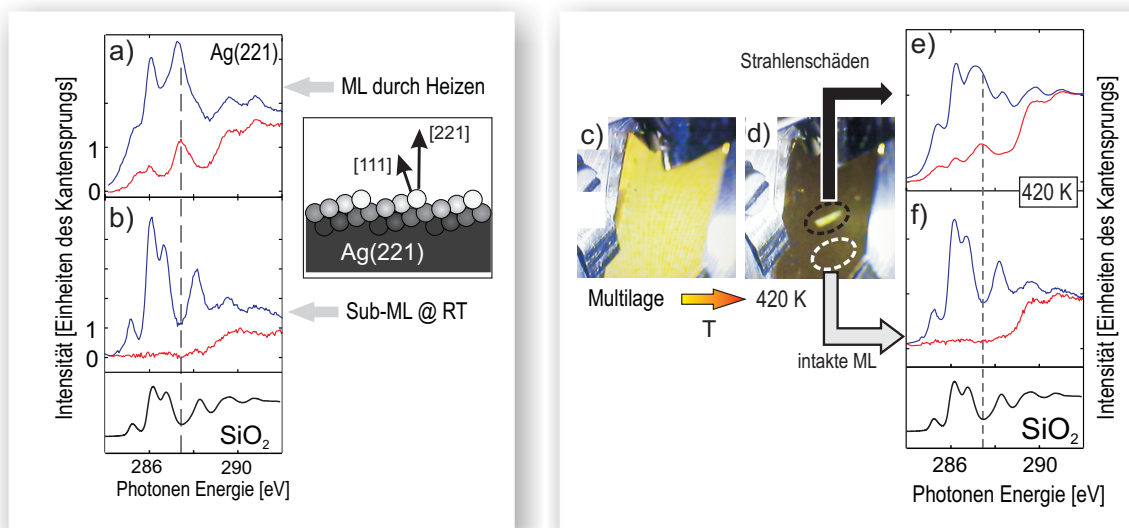


Abbildung 32:

Links: Die hohe Dichte an Stufenkanten auf der Ag(221)-Oberfläche führt bereits während der Desorption der Multilagen zu beginnender Zersetzung der Monolage, wie in a deutlich sichtbar. Rechts: In Bereichen, die vor dem Abheizen der Multilage bestrahlt wurden, findet man durch Strahlenschäden thermisch stabilisierte Schichten, die ein deutlich verändertes NEXAFS-Spektrum aufweisen (e).

Um eine hohe Anzahl definierter Defekte zu simulieren, wurde eine gestufte Ag(221) Oberfläche gewählt. Auf dieser Oberfläche findet man (111)-texturierte Terrassen, die etwas breiter sind als ein PFP Molekül. Erzeugt man auf einer solchen Oberfläche eine Monolage durch Abheizen der Multilage, findet man mit NEXAFS schon ohne weiteres Heizen die charakteristischen Zersetzungsmerkmale. Der Dichroismus ist deutlich verändert und die Resonanz bei 287,3 eV ist dominant (siehe Abb. 32a. Mittels einer bei Raumtemperatur aufgedampften Submonolage wurde gezeigt, dass es sich bei dem veränderten Dichroismus tatsächlich um die zuvor beschriebene Veränderung des Moleküls, und nicht etwa um den Einfluss des Terrassenwinkels handelt. Durch die wohldefinierten Stufenkanten konnten also die mit der Zersetzung verbundene neue Resonanz bei 287,3 eV und der veränderte Dichroismus gezielt hervorgehoben werden. Besonders wichtig ist aber, dass die Defekte die Temperatur, bei der Zersetzung beobachtet wurde, um mindestens 50 K herabgesetzt haben. Die Zersetzung von PFP erfolgt also besonders stark an Defekten. Im Hinblick auf polykristalline Proben oder reale Bauteile muss also davon ausgegangen werden, dass an der Grenzfläche Zersetzung schon bei niedrigeren Temperaturen als in dieser Studie auftritt.

Eine zusätzliche Schwierigkeit, die während der Untersuchungen auftrat, ergibt sich aus der Verwendung von Röntgenstrahlung. Im rechten Teil von Abbildung 32 sind Fotos einer PFP/Au(111) Probe vor und nach Abheizen der Multilage gezeigt. Auf der gesamten Probe kehrt durch das Entfernen der Multilage der metallische Glanz der Goldoberfläche zurück. Die einzige Ausnahme bildet der in Abbildung 32d schwarz gekennzeichnete Bereich, in dem die Multilage zuvor mittels XPS und NEXAFS untersucht wurde. Hier scheint die Probe optisch unverändert gegenüber der Multilage. Form und Größe des Streifens entsprechen exakt der mit Synchrotronlicht bestrahlten Fläche. Es handelt sich also offensichtlich um Strahlenschäden. Da die Monolage schon allein aufgrund ihrer geringen Dicke die optischen Eigenschaften der Oberfläche nicht verändert, lag die Vermutung nahe, dass die Strahlenschäden den Multilagenfilm stabilisiert haben. Tatsächlich ist die Intensität in C1s-XP-Spektren, die in diesem Bereich aufgenommen wurden, vergleichbar mit jener der Multilage. Hingegen ist die Intensität in den Bereichen, die nicht vor Desorption der Multilage beleuchtet wurden so gering, wie man es für die Monolage erwartet. Interessanterweise gleicht die Stöchiometrie in den strahlengeschädigten Bereichen sehr stark der des intakten PFP, die XP-Spektren des strahlengeschädigten Bereichs sind praktisch nicht von Multilagen zu unterscheiden. Der zugrunde liegende Prozess scheint also, wenn überhaupt, nur mit einem geringen Verlust von Fluor verbunden zu sein. Wesentlich empfindlicher auf die Strahlenschäden reagieren die NEXAFS-Spektren (Abb. 32e). Zusätzlich zu den vorhandenen Resonanzen erscheint eine neue Resonanz wieder bei etwa 287,3 eV. Außerdem ändert sich, ähnlich zu der Zersetzung in der Monolage, auch der Dichroismus, also entweder die Orientierung der Moleküle oder die Geometrie des unbesetzten Zustands. Als wahrscheinlichste Erklärung erscheint strahleninduzierte Vernetzung der PFP Moleküle, wie sie auch schon für aromatische SAMs gefunden wurde [51]. So könnten zum Beispiel die, für andere Acene bereits bekannten, Schmetterlingsdimere durch eine Verknüpfung der mittleren Ringsysteme von je zwei Molekülen entstehen. Eine solche Vernetzung hat im genannten Beispiel aromatischer SAMs zu einer drastischen thermischen Stabilisierung geführt. Auch im vorliegenden Fall sind die bestrahlten Schichten nicht nur stabiler als die unbestrahlte Multilage, sondern bleiben darüber hinaus bis über 500 K unverändert. Im Bereich von 300 eV bis 720 eV konnte bisher keine direkte Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Photonen gefunden werden. Ein rein resonanter Prozess, ausgelöst durch die Besetzung eines bestimmten antibindenden Orbitals, scheidet also als Erklärung aus. Bemerkenswert und wichtig für die in dieser Studie gezeigten Spektren ist, dass an

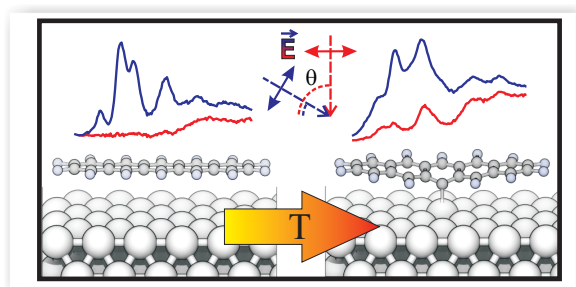


Abbildung 33: Vereinfachte schematische Darstellung der Untersuchung mit NEXAFS. Beginnende Defluorierung führt zu einer Bindung ans Substrat, einhergehend mit einer Verzerrung der Molekülgeometrie und der unbesetzten Orbitale. NEXAFS-Spektren solcher Proben ändern sich in Struktur und Dichroismus und sind daher geeignet, um den Prozess zu verfolgen.

Monolagen, die durch Abheizen einer intakten Schicht hergestellt wurden, keine Strahlenschäden auftraten. Monolagen (auf Metallen) zeigten auch nach mehrstündigen XPS und NEXAFS-Experimenten keine Veränderungen. Da die thermische Stabilisierung von PFP-Schichten durch Bestrahlung technologisch durchaus interessant erscheint, soll diese in späteren Studien explizit untersucht werden. Im Zusammenhang der vorliegenden Studie bleibt festzuhalten, dass PFP Multilagen gegenüber Röntgenstrahlung instabil sind, während Monolagen bedenkenlos untersucht werden können.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass PFP-Monolagen auf Ag(111) und Cu(111) *weniger* stabil sind als PEN-Monolagen. Die Unterschiede zwischen den drei Münzmetallen sind ausgeprägt und folgen dem Trend der Reaktivität der Metalle. XPS, NEXAFS und die DFT-Rechnungen zeichnen ein einheitliches Bild, in dem die thermisch aktivierte Defluorierung einhergeht mit der Ausbildung einer Verzerrung des Moleküls durch eine chemischen Bindung an das Substrat. Dieser Reaktionspfad ist im Falle von Kupfer deutlich günstiger als Desorption und selbst auf Silber, wo die Moleküle zunächst nur Van-der-Waals gebunden sind, kommt es überwiegend zu Dissoziation und Ausbildung einer kovalenten Bindung zum Metall. Die Ergebnisse legen nahe, dass die intermediäre Ausbildung eines Metallfluorids der entscheidende Schritt ist und lassen daher den Schluss zu, dass die Zersetzung auch auf anderen, unedlen Metallen abläuft. Dies, und der nachgewiesene Einfluss von Oberflächendefekten, ist für weitere Studien ebenso von Bedeutung wie für die mögliche Verwendung von PFP in elektronischen Bauelementen. Die Studie zeigt deutlich, dass auch für „chemisch stabile“ fluorierte Moleküle eine Überprüfung des Verhaltens an Metall/Organik-Grenzflächen stets notwendig ist. Auch im Hinblick auf die Anwendung in organischer Elektronik reicht eine reine Betrachtung der elektronischen Eigenschaften (z.B. mit UPS oder DFT) nicht aus und kann im Gegenteil irreführende Ergebnisse hervorbringen, wenn die Möglichkeit chemischer

Reaktionen außer Acht gelassen wird.

Darstellung der Eigenleistung

Alle vorgestellten Experimente wurden von mir geplant, durchgeführt und ausgewertet. Bei den zahllosen Messungen in Berlin waren Tobias Breuer und das von mir geleitete Messteam eine große Hilfe. Die Interpretation der Daten erwuchs aus intensiver Diskussion mit meinem Betreuer Prof. Dr. Witte, der auch zur schriftlichen Ausarbeitung beigetragen hat. Auch Tobias Breuer war ein ständiger Diskussionspartner und hat zur Aufwertung des Manuskripts beigetragen. Die DFT-Rechnungen wurden von Dr. Wipermann unter Betreuung von Prof. Dr. Gero Schmidt durchgeführt. Die Fragestellung an die Rechnungen, die Interpretation der Ergebnisse und deren Einbettung in den experimentellen Kontext sowie die Aufstellung der relevanten Reaktionsgleichungen erfolgten durch mich.

5 Hetero-molekulare Bi-Lagen

5.1 Untersuchung von hetero-molekularen Bi-Lagen auf Cu(110) und Au(111)

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Wechselwirkung zwischen PFP und Metalloberflächen beschrieben wurde, soll nun die Wechselwirkung zwischen PFP und seinem nicht fluorierten Analogon PEN beleuchtet werden. Die entscheidende Frage in diesem Zusammenhang ist, ob es zu einer Wechselwirkung der elektronischen Systeme kommt, die über elektrostatische und Van-der-Waals Kräfte hinausgeht (siehe auch Kap. 1). Die Invertierung der Ladungsverteilung durch Fluorierung könnte, so die Hoffnung, eine π -Stapelung erzwingen, die es in den Reinstrukturen nicht gibt und damit Eigenschaften wie Ladungsträgermobilität positiv beeinflussen. Seit kurzem liegen erste Untersuchungen zu gemischten PFP/PEN-Multilagen Filmen [43, 52, 53, 54, 55] vor, wobei in einigen davon [54, 55] erste Hinweise auf eine Wechselwirkung der Elektronensysteme in Form eines neuen optischen Übergangs gefunden wurden. Diese werden im Zusammenhang mit den Erkenntnissen der vorliegenden Arbeit am Ende dieses Kapitels diskutiert, wobei die Interpretation anhand eines neu vorgeschlagenen Modells erfolgen soll. Der Ansatz, der in der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde, unterscheidet sich von den genannten Studien. Aufbauend auf den bisherigen Erkenntnissen in dieser Arbeit, wurden nicht Multilagenfilme untersucht, sondern hetero-molekulare Bi-Lagen. Das bedeutet, dass jeweils eines der Moleküle als Monolage präpariert wurde, um danach eine Sub-Monolage des anderen Moleküls darauf zu adsorbieren. Obgleich die Präparation solcher Systeme experimentell aufwendig ist und eine genaue Kenntnis der Einzelsysteme voraussetzt, bietet der Ansatz die Möglichkeit Molekül-Molekül-Wechselwirkungen direkt an der molekularen Grenzfläche ohne Einfluss der Festkörperumgebung zu untersuchen.

Als Modellsysteme wurden PFP/PEN/Cu(110) und PEN/PFP/Au(111) gewählt, also einmal ein System, bei dem die Monolage chemisorbiert ist (PEN/Cu(110)) und ein System mit physisorbierter Monolage (PFP/Au(111)). Vor dem Aufbringen der Bi-Lage wurden beide Systeme mittels XPS und NEXAFS charakterisiert. Es ergaben sich dabei keine Abweichungen von den bekannten Spektren dieser Systeme, weshalb an dieser Stelle auf eine Beschreibung verzichtet wird. Stattdessen sei für das PEN/Cu(110)-System auf die Arbeiten von Sandra Söhnchen [56] und Simon Lukas [57] und für das PFP/Au(111)-

System auf Kapitel 4.3 dieser Arbeit verwiesen.

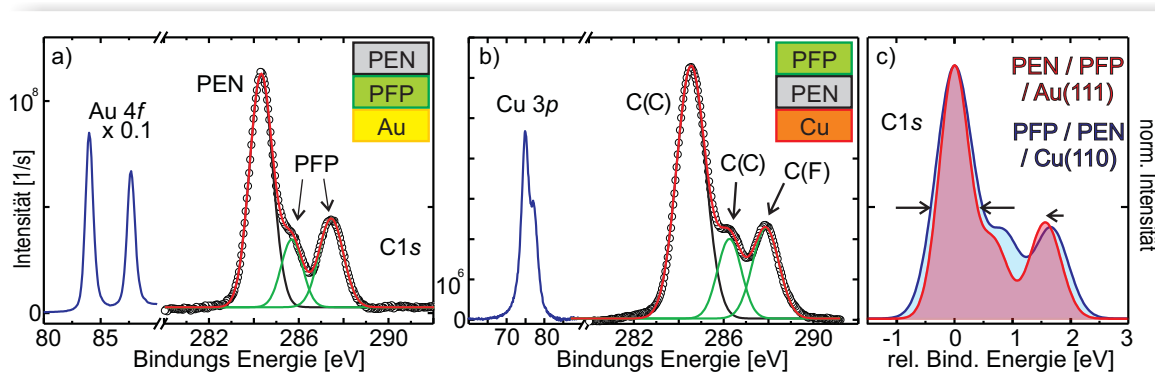


Abbildung 34: XP-Spektren der hetero-molekularen Bi-Lagen. In a sind das Au4*f*-Dublett, sowie die C1*s*-Region der PEN/PFP/Au(111)-Probe gezeigt, während b das Cu3*p*-Dublett sowie die C1*s*-Region der PFP/PEN/Cu(110)-Probe zeigt. In c wurden die beiden C1*s*-Spektren übereinander gelegt um die Wechselwirkung mit der jeweiligen Metalloberfläche zu verdeutlichen. Das PEN-Signal wird durch Chemisorption auf Cu(110) verbreitert (blau), während das unveränderte PFP-Signal zu niedrigeren Energien verschoben ist (rot).

Im Anschluss an das Aufbringen einer Sub-Monolage des jeweils anderen Moleküls wurden die so hergestellten hetero-molekularen Bi-Lagen mittels XPS charakterisiert, um zu verifizieren, dass die gewünschte Struktur erhalten wurde. Abbildung 34 zeigt XP-Spektren der beiden Schichten, gemeinsam mit den Substratsignalen, die als Energiereferenz dienen. In beiden Fällen sind sowohl das C(C)-Signal von PEN als auch das C(C) und C(F) Signal von PFP deutlich zu erkennen. PEN liegt jeweils in leichtem Überschuss vor. Spektrale Unterschiede, bedingt durch die unterschiedliche Reihenfolge des Aufdampfens, werden deutlich, wenn man die Spektren wie in Abbildung 34c übereinander legt. Zur leichteren Vergleichbarkeit wurden dazu beide Spektren auf gleiche Höhe und Position des PEN-Signals kalibriert. Da PEN auf Kupfer chemisorbiert ist, ist das PEN-Signal im XP-Spektrum deutlich verbreitert (blaue Kurve), das Signal des PFP in der zweiten Lage entspricht hingegen dem der Multilage. Auch im umgekehrten Fall, also wenn PFP auf Gold in der unteren Schicht liegt, findet man keine Verbreiterung des PFP Signals, da PFP auf Gold nur physisorbiert ist (rot). Allerdings gibt es, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, eine Verschiebung zu niedrigeren Energien, aufgrund der Abschirmung des Kernlochs. Damit ist gezeigt, dass hier PFP tatsächlich direkt auf dem Gold und damit unter PEN liegt. Die Schichten weisen also eine sinnvolle Stöchiometrie

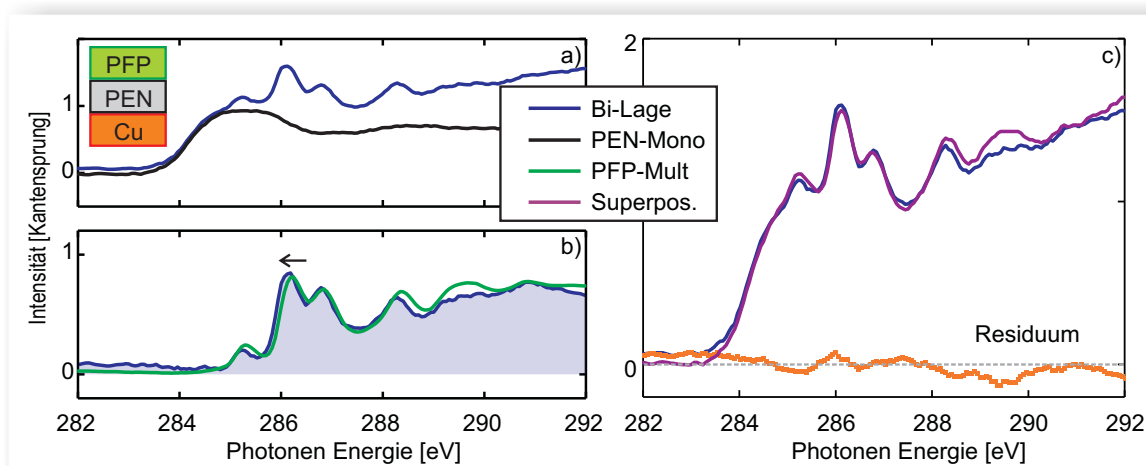


Abbildung 35: NEXAFS-Spektren der PFP/PEN/Cu(110)-Probe (streifender Einfall). Zieht man vom Gesamtspektrum (a, blau) das zuvor aufgenommene Spektrum der PEN-Monolage (a, schwarz) ab, so erhält man das blau hinterlegte Spektrum in b, welches einem PFP-Multilagen-Spektrum (b, grün) stark ähnelt. Die Superposition der Einzelspektren (c, lila) ist in guter Übereinstimmung mit dem Gesamtspektrum (c, blau), das verbleibende Residuum (c, orange) ist daher sehr klein.

auf und die vertikale Anordnung scheint nicht durch Interlagen-Diffusion gestört zu sein.

Im nächsten Schritt wurden NEXAFS-Spektren der hetero-molekularen Bi-Lagen aufgenommen. Für die Analyse der spektralen Struktur wurden zunächst die Spektren herangezogen, die unter einem Winkel der einfallenden Strahlung von 30° aufgenommen wurden, da diese im Bereich der π^* -Resonanzen die größten Intensitäten zeigen. Ein solches Spektrum der Bi-Lage Cu(110)/PEN/PFP ist in Abbildung 35a in blau gezeigt.

In einem Modell nicht-wechselwirkender Molekülschichten kann die Gesamtintensität durch eine Linearkombination der Einzelspektren dargestellt werden. Daher erscheint es sinnvoll, zunächst mit dem vor der Präparation der Bi-Lage aufgenommenen Spektrum der PEN/Cu-Monolage zu vergleichen. Das durch die Chemisorption stark verbreiterte Spektrum (Abb. 35, schwarz) gleicht in seinem Verlauf bei niedrigen Energien (bis 285 eV) stark dem Spektrum der Bi-Lage. Wählt man den Linearkoeffizienten so, dass die Intensität in diesem Bereich mit der des Bi-Lagen-Spektrum übereinstimmt und bildet die Differenz, so erhält man das in Abbildung 35b blau hinterlegte Spektrum. Die Ähnlichkeit mit dem in grün gezeigten Spektrum einer PFP-Multilage ist unverkennbar. Interessanterweise gibt es eine leichte Relaxations-Verschiebung ($\approx 0,1$ eV). Verschiebt man das Spektrum der PFP-Multilage entsprechend und wählt den Koeffizienten wie

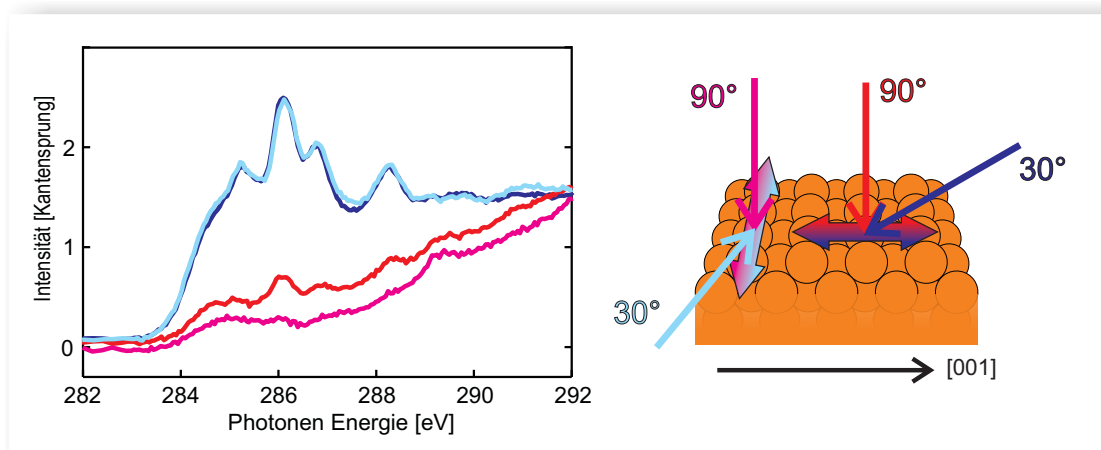


Abbildung 36: NEXAFS-Spektren der PFP/PEN/Cu(110)-Schicht für verschiedene Einfalls- und Azimut-Winkel. Der verwendete Farbcode ist anhand des Schemas verdeutlicht. Die einfachen Pfeile zeigen den Einfallswinkel des Synchrotronlichts relativ zur Probenoberfläche, die zweifarbigen Pfeile geben die Polarisationssebene an.

dargestellt, so kann die Gesamtintensität in sehr guter Übereinstimmung als Superposition der beiden Einzelspektren dargestellt werden (Abb. 35c). Offensichtlich ist die Annahme nicht-wechselwirkender Schichten hier sehr gut erfüllt. Es konnte also eindeutig gezeigt werden, dass es möglich ist, eine PFP Sub-Monolage auf einer chemisorbierten PEN-Monolage auf Cu(110) herzustellen, ohne dass Interlagen-Diffusion oder Zersetzung auftreten. Dabei findet weiterhin keine spezifische elektronische Wechselwirkung statt, lediglich die metallinduzierte Relaxationsverschiebung kann in verminderter Form (0,1 eV statt 0,2 eV) beobachtet werden. Die beschriebene Zerlegung als Linearkombination ist ebenso möglich für Spektren, die unter senkrechtem Einfall der Strahlung aufgenommen wurden. Dadurch ist es möglich, die Orientierung von PFP einzeln zu untersuchen. Der in Abbildung 36 gezeigte Dichroismus folgt dem der unterliegenden PEN Schicht, PFP nimmt also wie erwartet eine eher liegende Orientierung auf PEN ein und nicht, wie zum Beispiel auf SiO₂, die aufrechte Konfiguration. Allerdings liegt PFP auch nicht flach, sondern weist einen signifikanten Verkipfungswinkel auf ($35^\circ \pm 8^\circ$). Dies steht in Einklang mit der Tatsache, dass aufgrund der starken Chemisorption von PEN schon die zugrunde liegende PEN Struktur einen Winkel von $23^\circ \pm 5^\circ$ aufweist. Da die untersuchte Cu(110) Oberfläche eine Rillenstruktur aufweist, wurden alle NEXAFS-Spektren einmal mit dem E-Feld parallel zu den Reihen und einmal senkrecht dazu aufgenommen (siehe

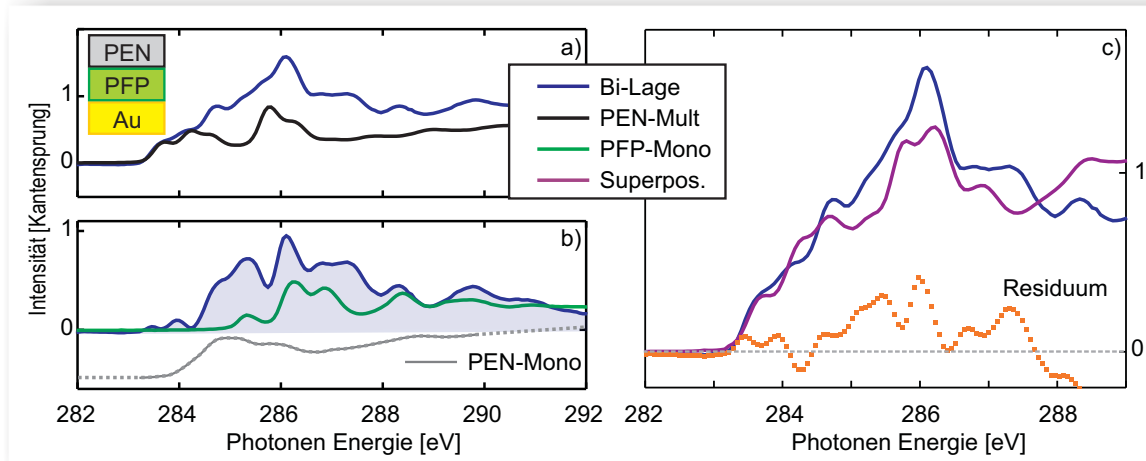


Abbildung 37: NEXAFS-Spektren der PEN/PFP/Au(111)-Probe (streifender Einfall). Analog zur Vorgehensweise wie sie in Abbildung 35 illustriert ist, wurde zunächst vom Gesamtspektrum (a, blau) ein PEN-Multilagen-Spektrum (a, schwarz) abgezogen. Das resultierende Spektrum (b, blau hinterlegt) kann nicht allein durch die PFP-Monolage (b, grün) erklärt werden. Eine Erweiterung des Modells um eine PEN/Au-Monolage verbessert die Übereinstimmung. Dennoch sind die Abweichungen zwischen Superposition (c, lila) und Gesamtspektrum (c, blau) signifikant und führen zu einem Differenzspektrum (c, orange) mit ausgeprägter Struktur.

Abb. 36). Während die Spektren unter streifendem Einfall (30°) praktisch identisch sind, sind die π^* -Resonanzen unter senkrechtem Einfall deutlich intensiver in Spektren, bei denen das E-Feld senkrecht zu den Reihen steht ($\mathbf{E} \parallel [001]$). Der Unterschied im Verkipfungswinkel von 10° zwischen den beiden Richtungen deutet darauf hin, dass PFP parallel zu PEN ausgerichtet und um die lange Molekülachse verkippt ist.

Da das Modell schwach-wechselwirkender Moleküle im Fall der Bi-Lage auf Cu(110) erfolgreich angewendet werden konnte, sollen auch die Spektren der PEN/PFP/Au(111)-Probe auf diese Weise analysiert werden. Um das in Abbildung 37 gezeigte Gesamtspektrum zu analysieren, wird wieder zuerst ein PEN-Spektrum (a, schwarz) in seiner Intensität an die niederenergetische Flanke des Gesamtspektrums angepasst, da PFP hier keine Intensität aufweist. Da PEN in diesem Fall in der zweiten Lage vorliegt, wird zunächst ein ungestörtes Multilagen-Spektrum verwendet. Zieht man dieses vom Gesamtspektrum ab, so erhält man das in Abbildung 37 blau hinterlegte Spektrum. Der Vergleich mit dem vor der PEN-Dosierung aufgenommenen PFP-Monolagen-Spektrum zeigt deutliche Abweichungen. Eine einfache Superposition wie im vorherigen Fall ist offensichtlich nicht erfolgreich. Eine mögliche Erklärung könnte im Herstellungsprozess

der PFP-Monolage liegen. Die Untersuchungen in Kapitel 4.3 haben gezeigt, dass Zersetzung von PFP auf Au(111) nicht stattfindet. Die große Ähnlichkeit zu Ag(111) bezüglich der berechneten Bindungsenergien, der Gitterparameter und der Korrugation der Oberfläche lassen allerdings die Vermutung zu, dass es wie in Kapitel 4.2 zur Ausbildung einer *nicht* dichtgepackten Monolage kommt. Es wäre dann möglich, dass einige der im zweiten Schritt aufgedampften Moleküle in die unvollständige Monolage rutschen und so in direktem Kontakt mit der Goldoberfläche stehen. Die Adsorption von PEN ist auf Gold zwar schwächer als auf Kupfer, dennoch sind die NEXAFS-Spektren stark verbreitert [58]. Um zu prüfen ob derartige Beiträge die gefundenen Abweichungen erklären können, wurde das in Abbildung 37b grau dargestellte Spektrum einer PEN-Au(111)-Monolage mit in das Superpositionsmodell aufgenommen. Insbesondere die breite Struktur bei niedrigen Energien lässt sich in der Tat durch eine PEN-Monolage erklären (Abb. 37b, um 285 eV). Da Interlagen-Diffusion anhand der XP-Spektren unwahrscheinlich erscheint, kann also davon ausgegangen werden, dass der Abheizprozess auch auf Gold zu freien Flächen führt und diese zum Teil durch das später aufgedampfte PEN gefüllt werden. Dennoch kann auch das erweiterte Modell das Gesamtspektrum nicht reproduzieren. Auch ein numerischer Fit liefert unter Freigabe der Koeffizienten der drei beteiligten Komponenten (PFP-Monolage, PEN-Multilage, PEN-Monolage) kein zufriedenstellendes Ergebnis (Abb. 37c, lila). Daher muss davon ausgegangen werden, dass das Differenzspektrum (Abb. 37c, orange) aus der elektronischen Wechselwirkung der beiden Moleküle resultiert. Dabei kommen zwei Arten der Wechselwirkung in Betracht. Entweder eine statische Wechselwirkung der π -Systeme, zum Beispiel die Ausbildung eines Ladungstransfer-Komplexes (*charge-transfer-complex*, CT-Komplex), oder eine Anregung vom $1s$ -Zustand des einen Moleküls in eines der unbesetzten Orbitale des anderen Moleküls (CT-Exziton). Da für NEXAFS-Resonanzen, im Gegensatz zu anderen Techniken wie UV/Vis-Spektroskopie, ein großer Überlapp des Zielzustandes mit dem $1s$ -Kernorbital notwendig ist, erscheint eine Molekül-Molekül-Anregung allerdings sehr unwahrscheinlich und wird nicht weiter diskutiert.

Weiterhin weisen auch die Spektren des PEN/PFP/Au(111)-Systems einen ausgeprägten Dichroismus auf (siehe Abbildung 38a). Während eine quantitative Auswertung aufgrund der unbekannten Symmetrie der neuen Übergänge und des unzureichenden Fits nicht sinnvoll ist, liefern die winkelabhängigen Spektren dennoch zwei wichtige qualitative Hinweise: 1. Das Differenzspektrum zeigt auch unter den anderen Winkeln die gefundene Struktur und bestätigt damit das für 30° gefundene Ergebnis. 2. Der relative

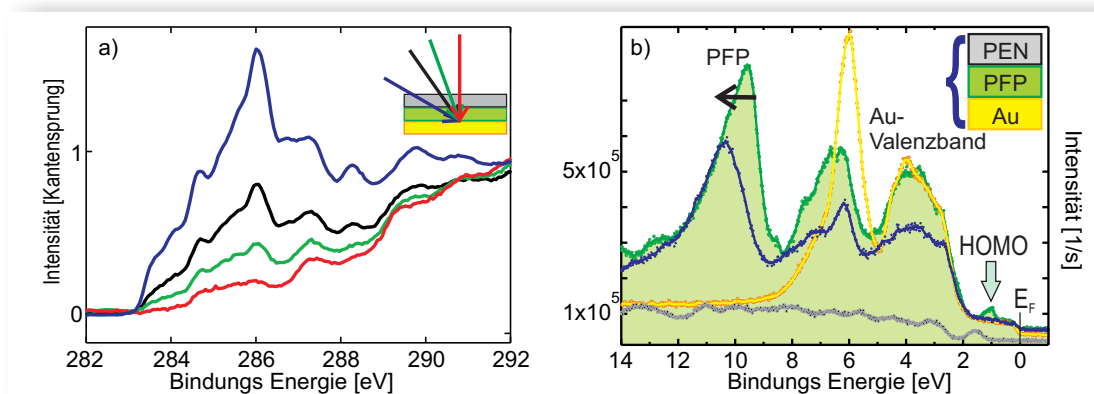


Abbildung 38: Der Dichroismus der NEXAFS-Spektren (a) des PEN/PFP/Au(111)-Systems weicht von dem der flach liegenden Einzelmoleküle ab. Das in b) in blau gezeigte UP-Spektrum des gleichen Films gleicht dem der zugrunde liegenden PFP-Monolage, das in grün gezeigt ist. Auffällig ist allerdings, dass das Spektrum der Bi-Lage im Bereich des HOMO keine Intensität mehr zeigt. In dem zum Vergleich in grau gezeigten PEN-Multilagenspektrum tritt wieder ein deutlich erkennbares HOMO auf. Die UP-Spektren wurden mit einer Photonenenergie von 110 eV bei Raumtemperatur aufgenommen.

Beitrag der PEN-Monolage wird größer mit steigendem Einfallswinkel. Dies ist sinnvoll, da der Dichroismus der PEN-Monolage auf Gold weniger ausgeprägt ist als man für liegende Moleküle erwarten würde. Es liegt, ähnlich zur Situation auf Kupfer, eine Verzerrung der unbesetzten Orbitale durch die starke Wechselwirkung mit dem Metall vor. [36]

Die PFP-Monolage hingegen liegt, wie die Charakterisierung vor PEN Dosierung zeigt, vollkommen flach. Auch PEN in der Bi-Lage scheint eine eher liegende Konfiguration einzunehmen, was auch anhand des Dichroismus bei 284 eV abgeschätzt werden kann. Um sicherzustellen, dass es sich bei dem Spektrum der Bi-Lage nicht um Artefakte der Präparation handelt und um zu prüfen, ob nach Auffüllen der Monolage tatsächlich genug PEN zur Ausbildung der Bi-Lage zur Verfügung steht, wurden die Experimente in einer weiteren Präparation auf einem anderen Gold-Einkristall mit erhöhter PEN Dosierung (x2) wiederholt. Es ergaben sich keine qualitativen Unterschiede, die Struktur des Bi-Lagen-Spektrums war praktisch nicht von der hier gezeigten zu unterscheiden. Damit ist gezeigt, dass es im Falle dieser Bi-Lage, in der PEN auf physisorbiertem PFP zu liegen kommt, zu einer elektronischen Wechselwirkung der unbesetzten Orbitale kommt. Allerdings muss erwähnt werden, dass die quantitative Auswertung der energetischen

Positionen der neuen Resonanzen schwierig ist, da die Anzahl der benötigten Parameter sehr hoch ist (mindestens 3, maximal 6, wenn energetische Verschiebungen der Einzelspektren zugelassen werden). Dennoch kann festgehalten werden, dass es mindestens zwei neue Signale bei $\approx 285,0$ - $285,5$ eV sowie bei ≈ 286 eV gibt.

Nach den unbesetzten Zuständen (NEXAFS) wurden als nächstes, an der selben Probe die besetzten Zustände mit UPS untersucht. Die in Abbildung 38 gezeigten Spektren wurden in der gleichen Messreihe am Synchrotron aufgenommen, allerdings bedeutet dies hier keine Steigerung von Auflösung und Intensität, wie im Falle der XPS-Untersuchungen. Vielmehr sollten die Ergebnisse als vorläufige Untersuchungen verstanden werden, da der Monochromator an HE-SGM nicht ideal für UPS geeignet ist. Mittels eines Gitterwechsels¹⁵ können Energien hinunter bis etwa 60 eV erreicht werden, allerdings mit sehr geringem Fluss. Die hier gezeigten Spektren wurden mit 110 eV Photonenenergie aufgenommen. Dies stellt einen guten Kompromiss dar und bietet zudem den Vorteil, dass eine Energiekalibrierung anhand des Au4*f*-Dublekts vorgenommen werden kann. Die Einzelspektren von PFP/Au(111) sowie PEN/Au(111) wurden bereits beschrieben [59]. In beiden Fällen kann das HOMO aufgrund der liegenden Adsorptionsgeometrie unter normaler Emission nicht beobachtet werden. Daher wurden alle Spektren unter einem Beobachtungswinkel von 45° aufgenommen. Die so erhaltenen Spektren für die PFP-Monolage (Abb.38, grün) sowie die nachträglich aufgedampfte PEN-Multilage (Abb.38, grau) reproduzieren die Literaturdaten.¹⁶ Insbesondere ist in beiden Fällen deutlich das HOMO zu erkennen (PFP 1,0 eV, PEN 1,6 eV). Im Falle von PFP ist in Übereinstimmung mit Koch u.a. [59] trotz der geringeren Auflösung sogar die asymmetrische Verbreiterung durch Kopplung mit Vibrationsmoden zu erkennen. Literaturspektren zeigen auch für eine PEN-Monolage ein ausgeprägtes Signal für das HOMO bei etwa 1 eV. Zum Vergleich ist auch ein Spektrum der sauberen Au(111) Oberfläche gezeigt, wobei die Überhöhung des d-Bandes daraus resultiert, dass dieses Spektrum als einziges unter normaler Emission aufgezeichnet wurde. Das in blau gezeigte Spektrum der hetero-molekularen Bi-Lage PEN/PFP/Au(111) weist erwartungsgemäß große Ähnlichkeit mit dem Spektrum der PFP/Au(111)-Monolage auf. Allerdings gibt es zwei signifikante Unterschiede:

¹⁵Der HE-SGM Monochromator verfügt über drei Gitter (500 l/mm, 1000 l/mm, 1500 l/mm) die ohne Brechen des Vakuums gewechselt werden können.

¹⁶Im Falle von PEN sind mit Ausnahme des HOMO alle spektralen Merkmale stark unterdrückt, da es sich um eine sehr dicke Multilage (100 nm) handelte, um trotz Entnetzung einen Einfluss der PFP-Monolage auszuschließen.

1. Der dem PFP zugeordnete Peak wird schwächer und schiebt zu höheren Bindungsenergien (schwarzer Pfeil in Abb.38).

2. Das Signal des HOMO verschwindet.

Die einfachste denkbare Erklärung für diese Veränderungen liegt in der großen Oberflächensensitivität von UPS. Die PFP-Signale könnten vom PEN-Spektrum überlagert werden. Diese einfache Erklärung kann aber aus zwei Gründen nicht zutreffen. Zum einen ist der PEN-Überschuss nicht groß genug für eine vollständige Unterdrückung, zum anderen müsste in diesem Fall das HOMO von PEN sichtbar werden. Dies wäre nur dann nicht der Fall, wenn PEN signifikant verkippt wäre, sodass unter dem gegebenen Betrachtungswinkel keine Intensität beobachtet werden könnte. Letzteres kann aber ausgeschlossen werden, da auch unter senkrechtem Ausfall kein HOMO beobachtet werden konnte und auch die NEXAFS-Daten gegen eine aufrechte Orientierung sprechen. Ein anderer Ansatz zur Erklärung wäre eine lokale Änderung der Austrittsarbeit durch die Adsorption von PEN. Im Energieniveaudiagramm in Abbildung 39 sind die, in der Veröffentlichung von Koch und Mitarbeitern [59] gefundenen Austrittsarbeitsänderungen durch Adsorption von PFP und PEN dargestellt. Die Änderung durch PEN(II) ist größer, da der Abstand zur Goldoberfläche hier kleiner ist und damit die Metalloberfläche stärker polarisiert wird. Selbst im hypothetischen Grenzfall einer vollständigen Bedeckung mit PEN würde das PFP HOMO jedoch nur um 0,45 eV zu höheren Bindungsenergien(III) verschoben, wäre also noch deutlich vom Gold-Valenzband zu unterscheiden. Eine weitere mögliche Erklärung für das Verschwinden des PFP-HOMO wäre eine Entvölkerung des Zustandes, da mit UPS nur besetzte Zustände untersucht werden können. Ein solcher Ladungstransfer in das PEN-LUMO würde einen starken Oberflächendipol erzeugen und die dadurch verursachte lokale Austrittsarbeitsänderung¹⁷ könnte sowohl eine Verschiebung des zweiten PFP-Signals wie auch des PEN-HOMOs erklären. Allerdings wird aus dem in Abbildung 39 gezeigten Energieniveauschema klar, dass die beiden Niveaus für die spontane Ausbildung eines solchen Ladungstransfer-Komplexes energetisch zu weit entfernt sind. Auch die Tatsache, dass das π -System von PFP deutlich elektronenärmer ist, macht einen solchen Ladungstransfer sehr unwahrscheinlich.

Da alle diese einfachen Erklärungen nicht hinreichend sind, könnte die Erklärung in einem neuen Verständnis der PFP/PEN-Wechselwirkung liegen, wie es im folgenden Kapitel beschrieben wird.

¹⁷Eine Abschätzung mittels der Helmholtzgleichung ergibt $\Delta\Phi > 2\text{eV}$.

5.2 Diskussion und Vergleich mit Literaturdaten von Ko-Strukturen

In den ersten Untersuchungen zu gemischten Filmen von PFP und PEN wurden keine elektronischen Wechselwirkungen gefunden. In der Arbeit von Duhm u.a. [53] ließ sich das UV-Vis-Absorptionsspektrum einer Schichtstruktur von PFP auf PEN durch eine Superposition der Einzelspektren darstellen. Die Experimente wurden auf einer SiO₂-Oberfläche durchgeführt, sodass die Moleküle mit der langen Achse nahezu senkrecht zur Oberfläche angeordnet waren, dies wurde mittels XRD auch gezeigt. Die relative Lage der Energieniveaus in dieser Orientierung und auf diesem Substrat wurde anhand von UPS-Daten (HOMOs) sowie DFT-Rechnungen (LUMOs) ermittelt. Daraus wurde ein sehr kleiner Energieunterschied zwischen dem PEN-HOMO und dem PFP-LUMO postuliert (0,4 eV), sodass eine entsprechende Anregung unter Ladungstransfer (CT-Exziton) erwartet wurde. Bedenkt man die Symmetrie der beteiligten Orbitale, überrascht es allerdings nicht, dass ein solches CT-Exziton in aufeinander stehenden Molekülen nicht ausgebildet wird. Eine rein energetische Betrachtung ist an dieser Stelle offensichtlich unzureichend. In einer anderen Studie, in der ebenfalls SiO₂ als Substrat diente, wählten Broch u.a. [54] den Weg, PFP und PEN gleichzeitig aufzudampfen. So konnte erreicht werden, dass die weiterhin größtenteils auf dem Substrat stehenden Moleküle durchmischt sind (Vgl. Kap. 2 und [43, 60]). UV-Vis-Spektren solcher Strukturen lassen sich nicht mehr durch Superposition der Einzelspektren verstehen, insbesondere da eine neue Bande gefunden wurde, deren Energie mit 1,6 eV unter den beiden HOMO-LUMO-Anregungen liegt. Als plausibelste Erklärung wurde eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung angesehen, in der vom PEN-HOMO ins PFP-LUMO mit einer Energie von 1,6 eV angeregt wird. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Anger u.a. [55] wurden Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) des gleichen Systems gezeigt. Auch hier wurde ein neuer Übergang gefunden, dessen Energie mit 1,40 eV kleiner ist als die der beiden $S_1 \rightarrow S_0$ Übergänge der Einzelmoleküle (1,88 eV (PEN) bzw. 1,70 eV (PFP)). Es wird vermutet, dass dieses Signal auf Lumineszenz aus dem zuvor beschriebenen CT-Zustand beruht.

Besonders interessant ist die gefundene Temperaturabhängigkeit der PL-Spektren. Bei 300 K dominieren die beiden $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge der Einzelmoleküle das PL-Spektrum, während bereits bei 250 K der CT-Übergang das größte Signal darstellt. Dies unterstreicht den bi-molekularen Ursprung des neuen Übergangs, da eine solche intermolekulare Wechselwirkung wesentlich stärker durch, bei hohen Temperaturen angeregte

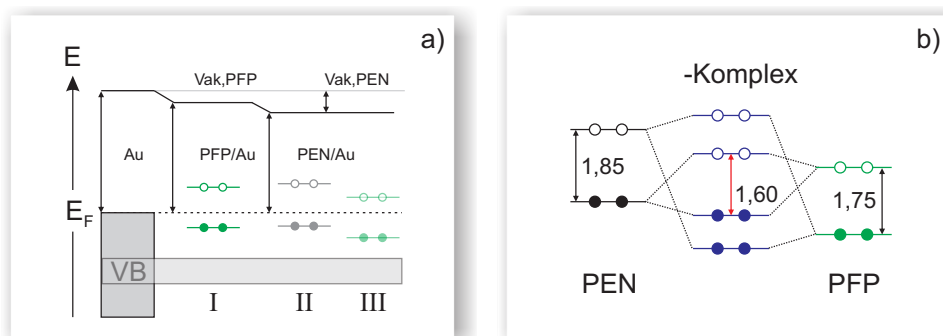


Abbildung 39:

Links: Schematisches Energieniveaudiagramm der Monolagen auf Gold. Die relativen Energien wurden aus der Literatur übernommen (Werte siehe [59], Φ_{Au} aus [62])

Rechts: Modell der Ausbildung eines π -Komplexes. Die π - und π^* -Orbitale der beiden Moleküle bilden die neuen Orbitale des Komplexes. Die von Broch u.a. [54] sowie von Anger u.a.[55] beschriebene CT-Anregung entspricht hier dem in rot gekennzeichneten Übergang innerhalb des Komplexes. Die angegebenen Energien wurden den optischen Messungen in [54] entnommen.

Gitterschwingungen großer Amplitude, gestört wird, als intra-molekulare elektronische Übergänge, die durch Kopplung mit Vibrationsmoden lediglich eine Verbreiterung erfahren. Besonders interessant ist aber, dass nicht nur die CT-Lumineszenz intensiver wird, sondern vor allem die Intensität der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge der Einzelmoleküle drastisch abnimmt. Bei 4 K schließlich findet Lumineszenz im gemischten Film ausschließlich aus dem CT-Zustand statt. Im Gegensatz dazu wird die Intensität der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge in mono-molekularen Filmen mit sinkender Temperatur größer, wie man es erwarten würde. Es wird vermutet, dass Exzitonen, die in den Einzelmolekülschichten strahlend rekombinieren, im gemischten Film strahlungslos in das CT-Exziton zerfallen, um dann aus diesem zu zerstrahlen.¹⁸

Die genannten Studien zeigen eine Wechselwirkung zwischen PFP und PEN, die im Wesentlichen auf einen CT-Zustand nach Wechselwirkung mit UV-Strahlung beschränkt ist. Dies kann allerdings nicht erklären, warum auch in den, in diesem Kapitel gezeigten NEXAFS-Spektren der PEN/PFP/Au-Schicht neue Signale zeigen. Wie bereits erwähnt ist eine Anregung aus dem $C1s$ -Niveau nur in solche unbesetzten Molekülorbitale möglich, mit denen die $1s$ -Funktionen nennenswerten Überlapp aufweist.

¹⁸Solche Molekül-Komplexe, die als Monomere absorbieren, aber im angeregten Zustand Dimere bilden und auch als Dimere fluoreszieren, nennt man auch *Excimere* [61].

Dies ist für getrennte Moleküle aber nicht der Fall. Es muss also einen anderen Grund für die Modifikation der unbesetzten Molekülorbitale geben. Typischerweise wird die Wechselwirkung substituierter Aromaten mit nicht substituierten Aromaten allein durch elektrostatische (Quadrupol) Wechselwirkungen sowie Van-der-Waals-Kräfte beschrieben. Die vorliegenden experimentellen Daten lassen aber auch eine komplexere Wechselwirkung möglich erscheinen. In Abbildung 39 ist das Energieniveaudiagramm eines π -Komplexes gezeigt. In einem solchen schwach gebundenen Komplex sind die neuen Molekülorbitale, die aus den Valenzorbitalen der beiden Moleküle gebildet werden, ihren Ursprungsorbitalen energetisch noch sehr ähnlich. Dennoch sind besetzte wie unbesetzte Orbitale gleichermaßen involviert, sodass sowohl die neuen Signale in den UV-Vis- und PL-Spektren als auch in den NEXAFS-Spektren erklärt werden können. Insbesondere kann auch die Temperaturabhängigkeit der PL-Spektren so verstanden werden, denn die Ausbildung des Komplexes wird durch das Ausfrieren der Gitterschwingungen begünstigt. Dadurch werden die ursprünglichen HOMOs und LUMOs durch die neuen MOs des Komplexes ersetzt. Dies wiederum vermag das Verschwinden der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergänge ebenso plausibel zu erklären, wie das zuvor postulierte CT-Exziton. Dass der Effekt im, in dieser Arbeit untersuchten, System bereits bei Raumtemperatur deutliche Auswirkungen auf die NEXAFS-Spektren hat, liegt vermutlich an der anderen Beschaffenheit des Systems. In einem zweilagigen System auf einer Metalloberfläche spielen die genannten Gitterschwingungen, die die Ausbildung des Komplexes bei hohen Temperaturen im Festkörper unterdrücken, keine Rolle. Die Ausbildung des vorgeschlagenen Komplexes würde natürlich zu einer stärkeren inter-molekularen Wechselwirkung führen. Dies steht im Einklang mit noch unveröffentlichten TDS-Messungen von Tobias Breuer [63], die eine deutliche thermische Stabilisierung der Ko-Struktur gegenüber den Einzelkomponenten zeigen. Vorläufige eigene quantenchemische Rechnungen¹⁹ für Moleküle in der Gasphase zeigen ebenfalls eine Stabilisierung eines Dimers. Im Gegensatz zu einem PEN/PEN-Dimer bleibt der Winkel zwischen den Molekülen im PFP/PEN-Dimer klein und es wird tatsächlich eine Wechselwirkung der π -Orbitale gefunden. Die Bindungsenergie des Dimers beträgt 0,32 eV. Das in Abbildung 40 gezeigte LUMO+1 stützt eindrucksvoll das vorgeschlagene Modell, in dem die neuen NEXAFS-Resonanzen durch neue unbesetzte MOs des Komplexes beschrieben werden. Auch die Abweichung

¹⁹Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden mit GAMESS [64] auf Hartree-Fock-Niveau gerechnet und sollten als vorläufig verstanden werden, da die korrekte Beschreibung einer $\pi - \pi$ -Wechselwirkung korrelierte Methoden (mindestens MP2-Niveau) erfordert [17], die aber für ein derart großes System extrem zeitaufwendig sind.

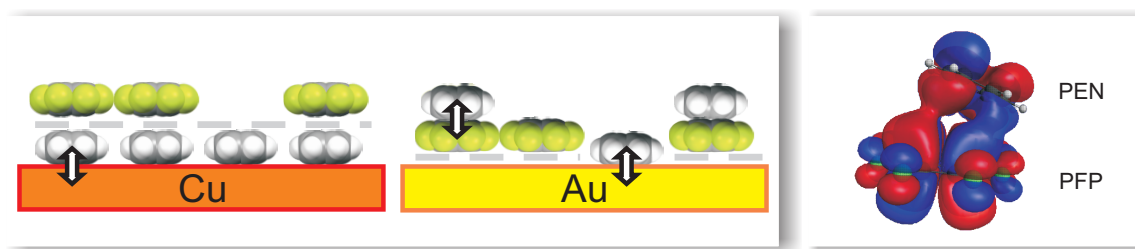


Abbildung 40: Schematische Darstellung der hetero-molekularen Bi-Lagen. Links: PEN ist auf Cu(110) stark chemisorbiert, eine elektronische Wechselwirkung mit PFP findet nicht statt. Hingegen ist PFP auf Au(111) nur physisorbiert. Durch den Herstellungsprozess erzeugte freie Flächen werden von PEN besetzt. Die elektronische Entkopplung vom Substrat gemeinsam mit der liegenden Orientierung erlaubt elektronische Wechselwirkungen zwischen der PFP-Monolage und PEN-Molekülen in der Bi-Lage. Rechts: 3D Darstellung des LUMO+1-Orbitals berechnet auf HF/6-311G-Niveau.

der Orbitalsymmetrie durch die Verkipfung steht in Einklang mit dem Dichroismus der Bi-Lagen-NEXAFS-Spektren.

Zusammenfassend erscheint das hier vorgeschlagene Modell eines π -Komplexes als bisher beste Erklärung für die Abweichungen der Ko-Struktur und Bi-Lagen-Spektren von den Einzelspektren. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch, dass eine Störung des Systems, wie im Falle der Chemisorption auf Kupfer, diese Wechselwirkung offensichtlich auszuschalten vermag. Weitere Experimente, die sich sinnvoll anschließen können, um das vorgeschlagene Modell zu prüfen, sind im Kapitel 7 gemeinsam mit möglichen Anwendungen des Effekts aufgezeigt.

Darstellung der Eigenleistung

Alle Experimente wurden von mir geplant, durchgeführt und ausgewertet und das vorliegende Kapitel von mir verfasst. Bei den quantenchemischen Rechnungen wurde ich durch Michael Klues unterstützt.

6 NEXAFS an der Fluor-K-Kante

Alle bisher in dieser Arbeit gezeigten NEXAFS-Spektren wurden an der Kohlenstoff-K-Kante aufgenommen. Wie sich im letzten Kapitel zu den hetero-molekularen Bi-Lagen gezeigt hat, ist es insbesondere für gemischte Filme nicht immer leicht, die Signale unterschiedlicher Moleküle zu separieren. Eine Möglichkeit zusätzliche unabhängige Informationen zu erhalten ist es, NEXAFS-Spektren unter Anregung aus dem $1s$ -Orbital eines anderen Atoms aufzunehmen. So werden beispielsweise in Untersuchungen von SAMs häufig Schwefel-K-Kanten-Spektren verwendet (z.B. [65, 66, 67]), um selektiv die Bindungssituation und Orientierung am Schwefelanker zu untersuchen. Ebenso werden Informationen aus Stickstoff-K-Kanten Spektren, zum Beispiel bei Phthalocyaninen, genutzt, um die Orientierung des Moleküls oder auch die Bindungssituation am zentralen Metallatom zu untersuchen (z.B. [68, 69, 70]). Während der zugängliche Energiebereich des HE-SGM-Monochromators (≈ 60 - 900 eV) für Untersuchungen an der Schwefel-K-Kante nicht geeignet ist, können die Energien, die für Anregungen aus dem $F1s$ -Orbital notwendig sind (670 - 730 eV), erreicht werden. Damit ist es im Prinzip möglich, zum Beispiel in Ko-Strukturen von PFP und PEN, selektiv die Orientierung von PFP zu untersuchen, indem Spektren an der Fluor-K-Kante aufgenommen werden. Voraussetzung dafür ist aber ein Verständnis der Spektren, da nur bei bekannter Orientierung der Übergangsdipolmomente im Molekül auf die Orientierung des Moleküls geschlossen werden kann. Da bisher noch keine Rechnungen zu $F1s$ -NEXAFS Spektren von PFP vorliegen, widmet sich dieses Kapitel der experimentellen Erklärung des Dichroismus von PFP-Spektren, die an der Fluor-K-Kante aufgenommen wurden. Ziel soll es sein, ein Modell zu entwickeln, dass es später ermöglicht, die Orientierung eines PFP-Moleküls in einer Ko-Struktur zu bestimmen.

Energiekalibrierung an der Fluor-K-Kante

Ein Problem bei der Auswertung von $F1s$ -Spektren ist der zunächst unbekannte Fehler in der Photonenenergie (s.u.). Die Energiekalibrierung an der $C1s$ -Kante wird, wie in Kapitel 2 beschrieben, anhand des simultan zu jedem Spektrum aufgezeichneten Photostroms vorgenommen. Dieser wird an einem, außerhalb der Analysekommer im Strahlengang befindlichen Goldnetz gemessen, welches aufgrund von Kohlenstoffverunreinigungen eine charakteristische Absorption aufweist. Durch Gegenkalibrierung dieser Absorption mittels einer sauberen HOPG Probe ist die absolute Position genau bekannt und alle

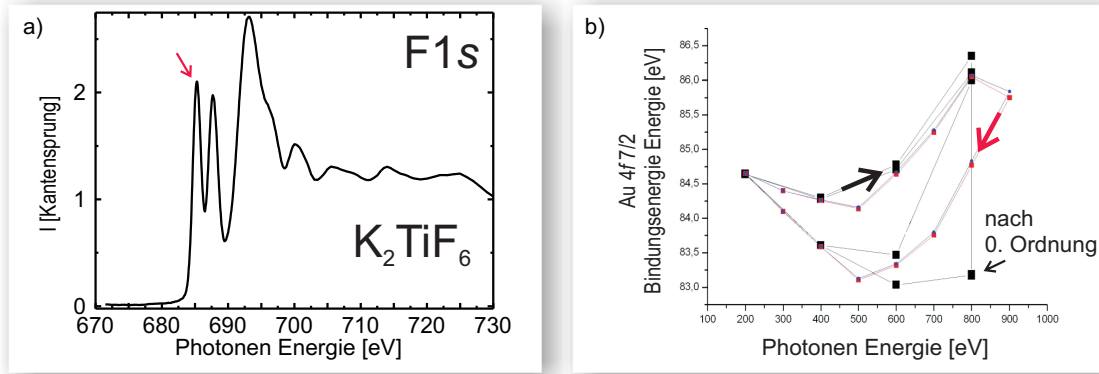


Abbildung 41: a zeigt das Fluor-K-Kanten NEXAFS-Spektrum von K_2TiF_6 -Pulver, welches in eine Kupferoberfläche eingerieben wurde. Anhand der bekannten Position der ersten scharfen Resonanz (roter Pfeil) können Abweichungen der Photonenenergie sehr genau bestimmt werden (hier 1,36 eV). In b wird die Hysterese der Monochromator-Mechanik an HE-SGM deutlich, da die Energie der Photonen davon abhängt, aus welcher Richtung eine Energie angefahren wird. Die Pfeile geben an, in welcher Richtung die Energie verfahren wurde. Die Abbildung wurde freundlicherweise vom Strahlrohr-Verantwortlichen Andreas Lippitz zur Verfügung gestellt.

C1s-Spektren können so sehr genau kalibriert werden. Diese Kalibrierung ist vor allem deswegen so nützlich, da sie vollkommen unabhängig von Parametern wie Austrittsarbeiten oder Energiekalibrierungen des Energieanalysators und simultan zu jedem Spektrum verfügbar ist. An der F1s-Kante tritt auch eine charakteristische Absorption (unklaren Ursprungs) auf, die aber nicht zur Kalibrierung genutzt werden kann. Zum einen ist die Absorption wesentlich breiter und schwächer als die an der C1s-Kante und zum anderen ist ihre Position aus bisher ungeklärtem Grund nicht fix. Da eine verlässliche Energiekalibrierung für die Interpretation der Spektren aber unerlässlich ist, wird zunächst kurz auf die Eigenschaften der Beamline HE-SGM im Energiebereich der F1s-Kante eingegangen.

An HE-SGM gibt es im Wesentlichen zwei Faktoren, die zu falschen Photonenergien führen können: Falsche Justage und Hysterese des Monochromators. Zu einer fehlerhaften Justage des Monochromators kann es kommen, nachdem zum Beispiel für UPS-Messungen das Gitter gewechselt wurde. Diese sollte sich über einen absoluten Fehler des Winkels gemäß der Bragg-Gleichung mit $\sin(\theta)$ auf die Wellenlänge auswirken. Dieser Zusammenhang wurde für den HE-SGM Monochromator geprüft, indem das Spektrum einer K_2TiF_6 -Pulverprobe (siehe Abb. 41) nach Energiekalibrierung an der Kohlenstoff-

K-Kante gemessen wurde. Da die Position der ersten scharfen Resonanz²⁰ (roter Pfeil in Abb. 41) von K_2TiF_6 genau bekannt ist (683,9 eV [71]), konnte so gezeigt werden, dass der Justagefehler sich wie erwartet auswirkt (z.B. $\approx 3,3$ eV Fehler an der $\text{F}1s$ -Kante bei 0,5 eV Fehler an der $\text{C}1s$ -Kante). Damit kann der absolute Fehler relativ einfach durch eine Referenzmessung an der Kohlenstoff-K-Kante bestimmt und für jede Wellenlänge berechnet werden. Wesentlich problematischer ist der Fehler durch Hysterese des Schrittmotors des Monochromators. Misst man zum Beispiel die Bindungsenergie des $\text{Au}4f\ 7/2$ -Signals mit verschiedenen Photonenenergien, so stellt man fest, dass die gemessene Bindungsenergie davon abhängt, aus welcher Richtung die aktuelle Photonenenergie angefahren wurde (siehe Abb. 41b). Selbst bei einem bekannten absoluten Winkelfehler ergibt sich also eine Variation der tatsächlichen Photonenenergie von bis zu 3 eV, je nach dem ob ein $\text{F}1s$ -NEXAFS-Spektrum nach einem $\text{C}1s$ -NEXAFS-Spektrum oder nach einem XP-Spektrum mit Anregungsenergie 850 eV gemessen wird. Um Fehler durch Hysterese zu minimieren, wurde daher dem $\text{F}1s$ -NEXAFS-Messprotokoll zu Anfang jedes Spektrums ein Messpunkt bei 500 eV hinzugefügt, sodass die Photonenenergie immer „von unten“ angefahren wird. Damit können Fehler durch Hysterese zuverlässig vermieden werden.

PFP-Spektren an der $\text{F}1s$ -Kante

Abbildung 42 zeigt das $\text{F}1s$ -NEXAFS-Spektrum einer 50 nm dicken PFP-Schicht auf glattem HOPG und zum Vergleich das Spektrum an der Kohlenstoff-K-Kante. Die Energieskalen sind anhand des $\text{F}1s$ - und des $\text{C}1s(\text{CF})$ -Signals aus den XP-Spektren zueinander verschoben. Grundlage dieser Vorgehensweise ist das in Abbildung 42c gezeigte Energieniveaudiagramm. Das Ionisationspotential (IP), also die Energiedifferenz zwischen Startzustand ($\text{C}1s$ oder $\text{F}1s$) und Vakuumniveau (VAC, Kontinuum), setzt sich zusammen aus der Bindungsenergie (E_B) relativ zur Fermi-Energie (E_F) und der Austrittsarbeit der Probe. Da die Austrittsarbeit für die $\text{C}1s$ - und die $\text{F}1s$ -Ionisation gleich ist, ist die Energiedifferenz $\Delta E_B = E_B(\text{C}) - E_B(\text{F})$ der Ionisationspotentiale zugänglich. Qualitativ können die Spektren unterschiedlicher Kanten so verglichen werden, allerdings mit Einschränkungen. Zum einen gibt es zwei unterschiedliche $\text{C}1s$ -Bindungsenergien (siehe Kap. 4.3) und zum anderen sind die Zielzustände nicht identisch. Während bei Anregungen aus unterschiedlichen $\text{C}1s$ -Orbitalen des PFP in guter Näherung energetisch identi-

²⁰ $\text{F}1s \rightarrow$ Molekülorbital aus $\text{Ti}3d$ und $\text{F}2p$ Atomorbitalen [71].

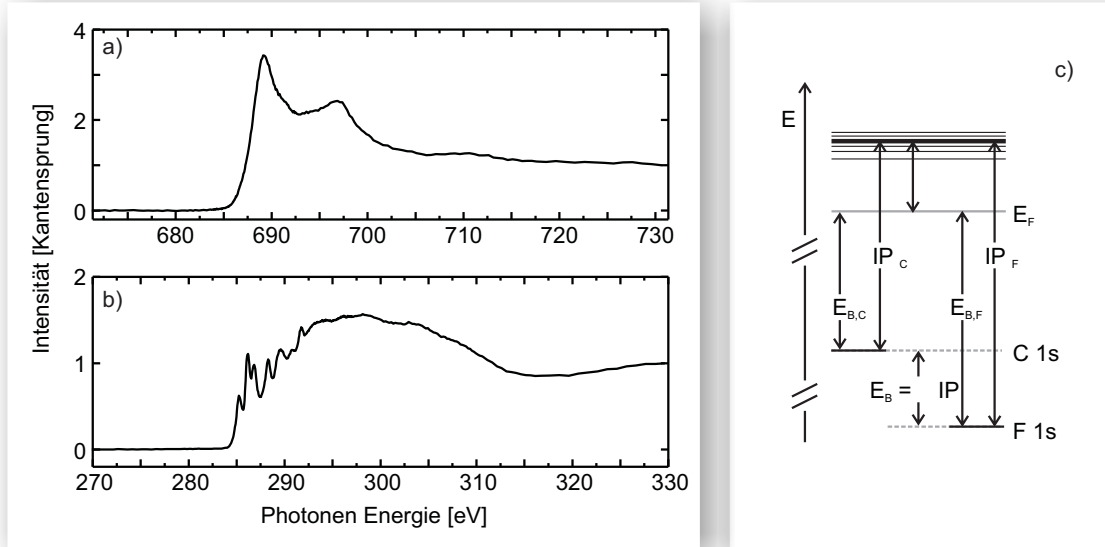


Abbildung 42: Vergleich von PFP-NEXAFS-Spektren an der Fluor und Kohlenstoff-K-Kante(a,b). Die Energieskalen der Spektren wurden anhand von XPS-Daten unter Beachtung des in c gezeigten Energieniveaudiagramms zueinander verschoben.

sche Zielzustände erreicht werden, führt ein hochenergetisches Kernloch am Fluor zu einer Veränderung des Zielzustands. Dies bedeutet, dass die in Abbildung 42c eingezeichneten unbesetzten Zustände ihre Energie in Abhängigkeit des Startzustands ändern. Dieser Effekt ist meist klein, so sind Zuordnungen von an der Stickstoff-K-Kante auftretenden, Resonanzen anhand der C1s-Resonanzen oft möglich (siehe auch Kap. 2), während bei den hier vorliegenden großen Energieunterschieden der Startzustände von einem signifikanten Einfluss auszugehen ist. Obgleich eine 1:1-Zuordnung also weder im Sinne von Energien, noch im Sinne von Intensitäten (Übergangswahrscheinlichkeiten, vgl. Kap. 2) möglich ist, lassen sich aus dem in Abbildung 42a+b gezeigten Vergleich doch Informationen gewinnen. Es fällt auf, dass die Breite der beobachtbaren F1s-Resonanzen weitaus größer ist als die Breite der Resonanzen an der Kohlenstoff-K-Kante. Da die Breite der Resonanzen, wie in [6] beschrieben, von der Lebensdauer abhängt, welche wiederum ausschließlich vom Zielzustand abhängt, deutet dieser Unterschied darauf hin, dass im Gegensatz zur C1s-Kante keine π^* -Anregungen sichtbar sind. Die Breite der Resonanzen spricht klar für das ausschließliche Auftreten von σ^* -artigen Resonanzen. Dies überrascht zunächst, da eine dem Kohlenstoffspektrum ähnliche Struktur erwartet wurde. Vermutlich ist der Überlapp der π^* -Zielorbitale mit den F1s-Startzuständen geringer als mit

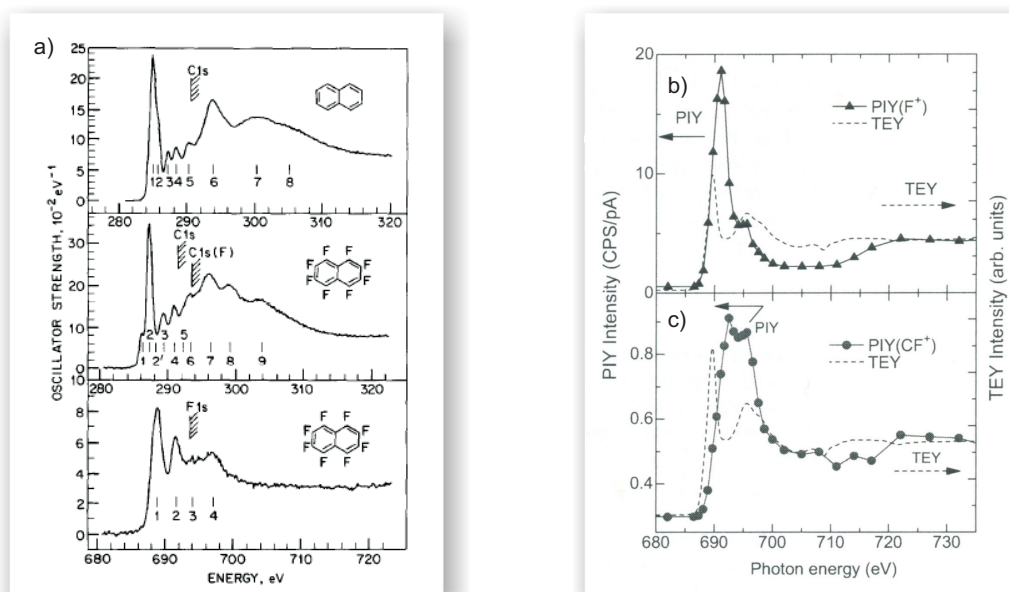


Abbildung 43: Links: Vergleich der C1s und F1s Elektronenenergieverlustspektren (EELS) von Naphtalin und Perfluoronaphtalin. Die Ionisationspotentiale wurden anhand von Bindungsenergien und Austrittsarbeiten von 1,2,3,4-tetrafluorobenzol bestimmt. Die Abbildung wurde aus Referenz [72] übernommen. Rechts: TOF-Spektren der Ionen-Ausbeute von F⁺- (b) und CF⁺- (c) Ionen für Kupferphthalocyanine in Abhängigkeit der Photonenenergie. Zum Vergleich sind gestrichelt NEXAFS-Spektren gezeigt. Die Abbildung wurde aus Referenz [73] übernommen.

den C1s-Startzuständen. Außerdem scheint der beschriebene Effekt, dass die Zielorbitale durch ein Kernloch an Fluoratomen verändert werden, sehr ausgeprägt zu sein, da die σ^* -Resonanzen bei niedrigeren Energien liegen als anhand der Differenz der 1s-Zustände erwartet. Da die Interpretation der F1s-NEXAFS Spektren offenbar nicht einfach anhand der C1s-Spektren erfolgen kann, wurde zunächst mit Perfluoronaphtalin (PFN) ein einfacheres System herangezogen, das bereits 1988 von Robin u.a. untersucht wurde. Abbildung 43a zeigt Elektronenenergieverlustspektren²¹ von Naphtalin und Perfluoronaphtalin. Hier wurde die dominante erste Resonanz anhand von begleitenden Rechnungen einer π^* -Anregung zugeordnet. Im Widerspruch zur Interpretation von Robin u.a. stehen die Ergebnisse von Untersuchungen an fluorierten Phthalocyaninen durch Okudaira u.a. [73]. Gemäß des vorliegenden Dichroismus kommen die Autoren zu der Vermutung,

²¹Diese Technik unterscheidet sich experimentell grundlegend von NEXAFS, es werden aber die gleichen Anregungen untersucht, sodass die Spektren direkt vergleichbar sein sollten.

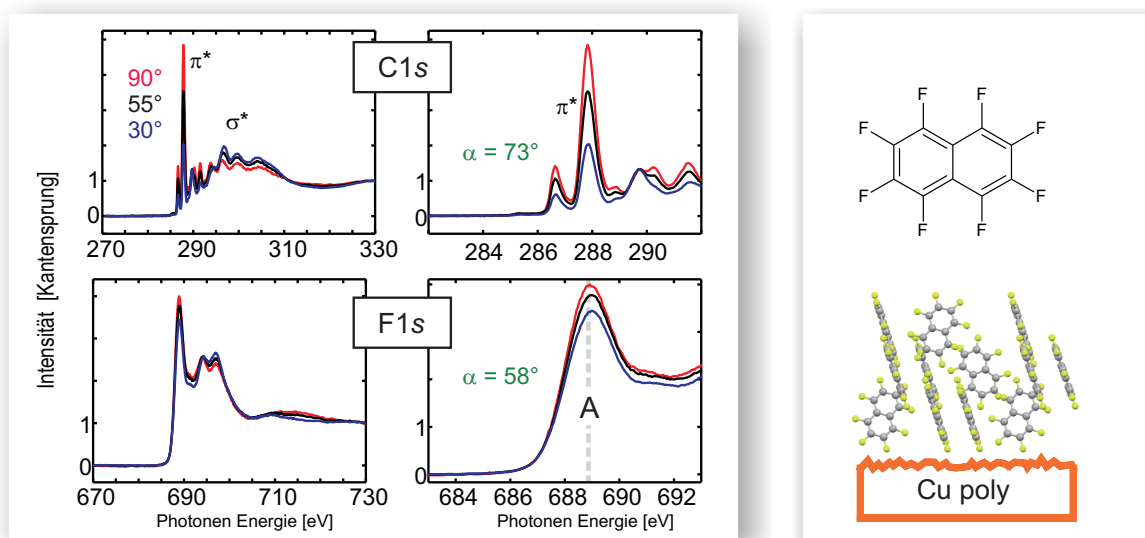


Abbildung 44: C1s- und F1s-Spektren von PFN-Multilagen und Detailspektren der ersten Resonanzen. Rechts sind die Valenzstrichformel sowie die Kristallstruktur[74] in der vermuteten Ausrichtung gezeigt.

dass es sich bei den Resonanzen an der F1s-Kante nicht um π^* -Anregungen handelt. Die Autoren liefern dafür auch unabhängig vom Dichroismus überzeugende Argumente. Es wurden parallel zu NEXAFS-Messungen TOF-Massenspektren aufgenommen, sodass sich Spektren in Abhängigkeit von der Anregungsenergie ergaben (Abb. 43b). Dies ist sinnvoll, wenn man sich in Erinnerung ruft, dass es sich bei den meisten unbesetzten Orbitalen um antibindende Zustände handelt. Dies bedeutet, dass eine Population dieser Zustände, neben einer Relaxation in den Grundzustand, auch die Möglichkeit eines Bruchs der Bindung bietet. Entstehen bei einem solchen Bindungsbruch leichte Fragmente, so gehen diese in die Gasphase über und können detektiert werden. Unterscheidet man zum Beispiel F^+ - bzw. CF^+ -Fragmente, so kann man neben der Information, bei welcher Energie Bindungen brechen, auch Rückschlüsse darauf ziehen, welche Bindungen gebrochen wurden. In Abbildung 43b erkennt man, dass die erste Anregung, die im NEXAFS-Spektrum zu sehen ist, zum Auftreten von F^+ -Fragmenten führt. Es handelt sich also mit hoher Wahrscheinlichkeit um eine Anregung in ein σ^* -C–F-Orbital, wie bereits aus dem Dichroismus vermutet. Das zweite Intensitätsmaximum im NEXAFS-Spektrum geht einher mit dem Auftreten von CF^+ -Fragmenten und wird einer Anregung in σ^* -C–C-Orbitale zugeordnet. Aufgrund der Ähnlichkeit der Systeme und Spektren liegt nahe, dass auch im Falle von PFN und PFP keine π^* -Resonanzen auftreten. Da die

Zuordnungen widersprüchlich zur genannten Zuordnung von Robin u.a. sind, wurden eigene Spektren von PFN aufgenommen. Die in Abbildung 44 gezeigten Spektren wurden an einem dicken Multilagenfilm gemessen, der auf eine gekühlte, polykristalline Kupferprobe aufgedampft wurde. In den Detailspektren erkennt man wieder die deutlich breiteren Signale an der Fluor-K-Kante. Anhand der im vorherigen Kapitel gezeigten K_2TiF_6 -Spektren (Abb. 41) kann gezeigt werden, dass die Breite der Signale nicht an der schlechteren Auflösung des Monochromators bei höheren Energien liegen kann, sondern eine intrinsische Eigenschaft von PFN ist. Bezüglich des Dichroismus fällt auf, dass, obgleich er qualitativ dem Dichroismus einer $\text{C}1s\text{-}\pi^*$ -Anregung gleicht, die quantitative Auswertung um 15° und damit signifikant abweicht. Mit hoher Wahrscheinlichkeit kann also auch im Perfluoropentacen die dominante Resonanz (**A**, in Abb. 46) **nicht** einfach der für $\text{C}1s$ bekannten π^* -Anregung zugeordnet werden, sondern erfordert eine komplexere Analyse. Eine experimentelle Möglichkeit dazu ist die Untersuchung des Dichroismus wohldefinierter Systeme mit bekannten Strukturen. Dazu wurden zwei Systeme ausgewählt, PFP-Multilagen auf HOPG und auf SiO_2 , die sowohl unterschiedliche Polymorphismen als auch unterschiedliche Orientierungen relativ zum Substrat aufweisen (s.u.). Die im Folgenden beschriebene Auswertung erfolgt in drei Schritten:

1. Qualitative Beschreibung des Dichroismus durch Vergleich der Strukturen PFP/HOPG und PFP/ SiO_2 .
2. Quantitative Bestimmung der Beiträge zur Resonanz **A** anhand des Systems PFP/HOPG.
3. Überprüfung des entwickelten Modells durch Anwendung auf das System PFP/ SiO_2 .

Qualitativer Vergleich

Um die im Folgenden gezeigten Spektren qualitativ zu interpretieren, soll zunächst eine grobe Einteilung der Symmetrien möglicher Übergänge vorgenommen werden. Abbildung 45 illustriert diese einfache Zerlegung, die möglich ist, da das Molekül aufgrund seiner Aromatizität planar ist. Neben dem Übergangsdipolmoment der π^* -Anregung, welches senkrecht auf der Molekülebene steht, sollen zunächst nur Anregungen in $\text{C-F-}\sigma^*$ -Orbitale in Betracht gezogen werden. Diese liegen in der Molekülebene, können aber aufgrund der Form-Anisotropie des Moleküls nicht als ein ebenenartiges Molekülorbital behandelt werden. Stattdessen sollen zwei vektorartige Anregungen betrachtet werden, als Summe der Projektionen der einzelnen Bindungen auf die Hauptachsen. Anhand

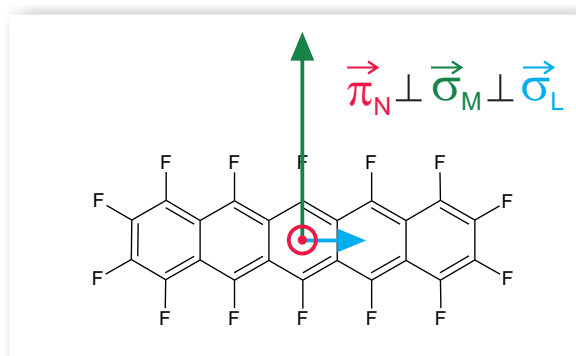


Abbildung 45: Vereinfachtes Modell der Übergangsdipolmomente im PFP-Molekül. Zur Veranschaulichung werden die Projektionen der Übergangsdipolmomente auf die Molekülachsen N, M und L betrachtet. Die relative Länge der Vektoren M und L entspricht der Gewichtung, N steht senkrecht auf der Molekülebene.

der relativen Beträge der Vektoren **M** und **L**, die in Abbildung 45 gezeigt sind wird klar, dass es für eine qualitative Analyse zunächst ausreicht Anregungen in Richtung **M** zu berücksichtigen. Im oberen Teil von Abbildung 46 sind die Kristallstruktur [75] und die C1s- sowie F1s-Spektren von PFP/HOPG gezeigt. Die Moleküle nehmen eine flach liegende Orientierung ein, wobei die Molekülebene parallel zur Oberfläche ist. Die C1s-Spektren bestätigen dies. Der Dichroismus von Resonanz A in den F1s-Spektren ist zum Dichroismus der π^* -Anregung eindeutig invers. Anhand der in der Kristallstruktur eingezeichneten Übergangsdipolmomente **M** und **L** lässt sich die gefundene Winkelabhängigkeit σ^* -Anregungen in der Molekülebene zuordnen.²² An dieser Stelle ist also bereits eindeutig gezeigt, dass es sich bei der zu untersuchenden Anregung nicht um eine π^* -Anregung handeln kann. Vergleicht man die C1s- und F1s-Spektren des Systems PFP/SiO₂ (Abbildung 46, unten) so fällt auf, dass der Dichroismus hier nicht invers ist. Dieses Ergebnis stellt dennoch *keinen* Widerspruch zu den bisherigen Erkenntnissen dar, wie anhand der nebenstehend gezeigten Kristallstruktur klar wird. Auf SiO₂ wächst PFP, wie zuvor beschrieben, in einer eher aufrechten Orientierung ($\angle(\mathbf{N}, \text{Oberfläche})=10^\circ$), zudem liegen die Moleküle nicht parallel, sondern senkrecht zueinander in der Einheitszelle. Durch diese 90°-Anordnung ist jeweils das Übergangsdipolmoment **M** des einen Moleküls parallel zum Übergangsdipolmoment **N** des anderen Moleküls in der Einheitszelle. Unter Vernachlässigung des kleinen Beitrags von **L** wird in diesem Polymorph also tatsächlich ein gleicher Dichroismus der betrachteten π^* - und σ^* -Anregungen erwartet. Schon an dieser Stelle wird klar, wie wichtig die Wahl der Modellsysteme und das Wissen über deren Kristallstrukturen für die hier durchgeführte Analyse ist. Wäre

²²Der, im Vergleich zur C1s- π^* -Region, scheinbar weniger stark ausgeprägte Dichroismus liegt unter anderem darin begründet, dass Spektren unter streifenden Einfall aus experimentellen Gründen nicht unter einem Einfallswinkel von 0° aufgenommen werden können und deshalb 30°-Spektren gezeigt sind.

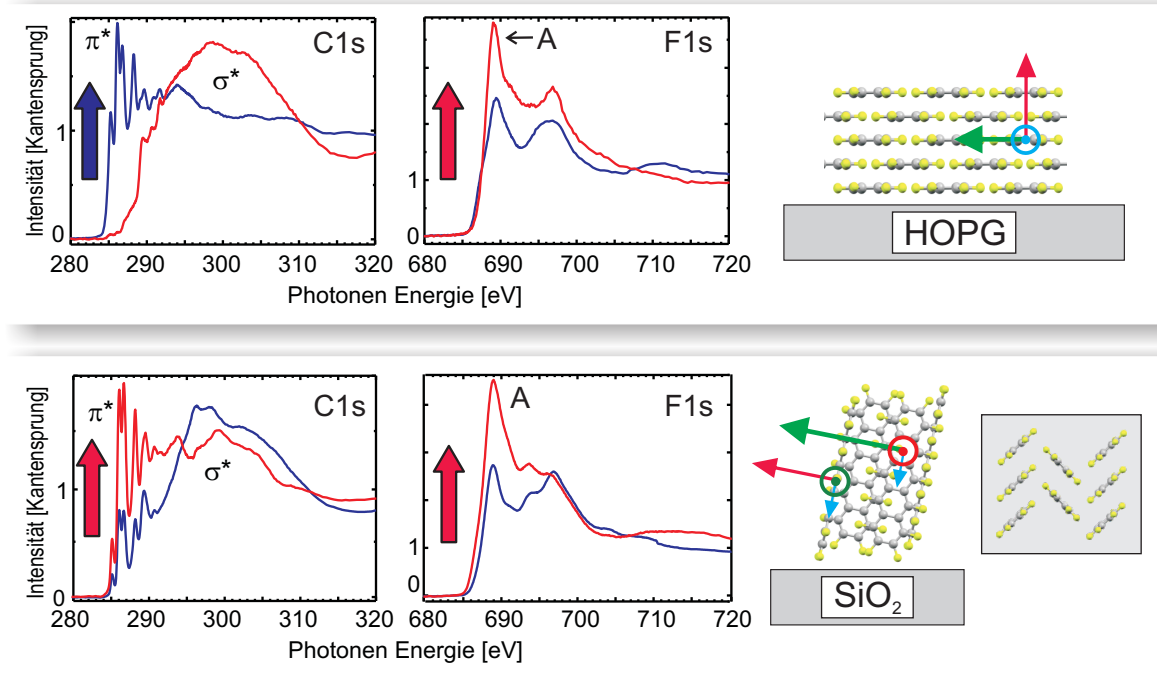


Abbildung 46: Vergleich der C1s- und F1s-Spektren von PFP-Multilagen auf HOPG (oben) und SiO₂ (unten). Nebenstehend sind die beiden unterschiedlichen Kristallstrukturen [43, 75] gezeigt, in die die Übergangsdipolmomente gemäß Abbildung 45 eingezeichnet wurden.

nur das System PFP/SiO₂ untersucht worden, hätte es fast zwangsläufig zu einer Fehlinterpretation der σ^* -Anregungen als π^* -Anregungen kommen müssen.

Quantitative Analyse

Um die gefundene qualitative Zuordnung von Resonanz A an der Fluor-K-Kante zu prüfen und sie zur Auswertung von Spektren nutzbar zu machen, müssen die Spektren in einzelne Signale zerlegt werden. Da insbesondere aufgrund der beschriebenen Relaxation der σ -artigen Zustände eine exakte experimentelle Bestimmung der Position der Absorptionkante nicht möglich ist, ist ein zuverlässiger Fit nur für den niederenergetischen Teil des Spektrums möglich. Daher sind in Abbildung 47 nur die ersten drei, der insgesamt sechs verwendeten Gauss-Funktionen dargestellt. Da bisher keine Rechnungen zu dem System vorliegen, sind Position, Lage und Intensitätsverhältnis der einzelnen Signale zunächst unbekannt. Da die Lebensdauer der angeregten Zustände typischerweise mit der Energie abnimmt[6], erfolgte der Fit mit von Signal zu Signal ansteigender Halbwertsbreite. Anzahl der Signale, Positionen und Halbwertsbreiten (unter der genannten Randbedingung) wurden so lange variiert, bis die F1s-Spektren beider Systeme

(PFP/HOPG und PFP/SiO₂) unter allen gemessenen Einfallswinkeln mit den gleichen Parametern, nur unter Variation der Intensitäten, angepasst werden konnten. Das Ergebnis eines solchen Fits ist in Abbildung 47a für das System PFP/HOPG dargestellt. In dieser detaillierten Betrachtung stellt sich heraus, dass tatsächlich auch eine π^* -Anregung auftritt. Aufgrund des in diesem System inversen Dichroismus, ist die π^* -Resonanz vor allem unter streifendem Einfall (30°, blau) nun deutlich zu erkennen (magentafarbener Fit). Dies steht im Einklang mit den zu Beginn dieses Kapitels diskutierten Auswirkungen des F1s-Kernlochs. Das π -System wird dadurch nur wenig beeinflusst, da es stärker am Kohlenstoffgerüst lokalisiert ist, was gleichzeitig zu der geringen Intensität führt. Hingegen wirkt sich das Kernloch stark auf die antibindenden C–F Orbitale aus, die energetisch soweit abgesenkt werden, dass sie die π^* -Resonanzen nahezu überdecken. Aber auch in diesem detaillierten Ansatz liefert die Auswertung des Dichroismus, unter Beachtung aller genannten Punkte, noch kein einheitliches Bild. Während die Auswertung der C1s- π^* -Resonanzen einen Wert von 20°²³ für die Verkipfung gegen die Oberfläche liefert, ergibt sich aus der Auswertung der F1s- σ^* -Resonanz ein abweichender Wert von 30°. Da besonders für kleine Winkel der experimentelle Fehler etwas größer als $\pm 5^\circ$ sein kann, ist diese Abweichung zunächst nicht signifikant. Die Abweichung tritt aber auch für andere Systeme (PFP/SiO₂, aber auch PFP/Au(111)) auf, daher kann davon ausgegangen werden, dass das Modell noch einen systematischen Fehler enthält. Die wahrscheinlichste Fehlerquelle ist eine Überlagerung von Resonanzen mit unterschiedlichem Dichroismus. Betrachtet man, als grobe Abschätzung für die relativen Abstände der zu erwartenden Resonanzen, den energetischen Abstand der π^* -Orbitale anhand einer DFT-Grundzustandsrechnung²⁴, so findet man für den Abstand $\Delta E(\text{LUMO}+1 - \text{LUMO})$ einen Wert von 1,4 eV. Da das in Abbildung 47 eingezeichnete π^* -Signal dem LUMO zuzuordnen ist, würde das LUMO+1 anhand dieser Abschätzung tatsächlich im Bereich der ersten σ^* -Resonanz liegen (* in Abb. 47a). Um den Beitrag dieses Signals zur Gesamtintensität von Signal A zu bestimmen, ist es notwendig, eine Auswertung des Dichroismus vorzunehmen, die über die oben genannte Genauigkeit hinausgeht. Dazu wurde ein, gemeinsam mit Tobias Breuer entwickeltes, Messverfahren erstmals an

²³Für eine ideale Präparation findet man für PFP auf HOPG wie beschrieben einen Verkipfungswinkel von 0°. Da bei der Präparation von HOPG Schichten „HOPG-Flocken“ auftreten können, auf denen lokal andere Orientierungen auftreten, kann es bei einer mittelnden Technik wie NEXAFS zu Abweichungen kommen. Da aber quantitativ nicht mit der Kristallstruktur, sondern immer mit C1s-Spektren verglichen wird, die an exakt derselben Probenposition unmittelbar nach den F1s-Spektren aufgenommen wurden, stellt dies kein Problem dar.

²⁴B3LYP, aug-cc-pTVZ gerechnet mit GAMESS[64].

HE-SGM eingesetzt und mit einem verfeinerten Modell kombiniert.

Unter der Annahme, dass die NEXAFS-Signale durch Gauss-Funktionen beschrieben werden können, genügt es theoretisch die Höhe des Signals zu kennen, da diese proportional zur Fläche ist. Statt also unter vier Winkeln ein volles Spektrum aufzuzeichnen, wird nur die maximale Intensität einer Resonanz gemessen. Es wird also statt bei festem Winkel die Photonenenergie zu variieren der Winkel bei fester Photonenergie verfahren. Damit verkürzt sich die Messzeit etwa um Faktor 300, wobei angemerkt sei, dass dieses Verfahren natürlich die Kenntnis der vollen Spektren voraussetzt. Um die so erhaltenen Daten quantitativ auswerten zu können, werden zwei weitere Messpunkte, das Vor- und das Nach-Kantensignal (270 eV und 330 eV für C1s bzw. 670 eV und 730 eV für F1s) zur Normierung benötigt. Da solche Messungen erheblich schneller sind als das herkömmliche Verfahren, ist es möglich, die Winkelauflösung zu erhöhen. Während typischerweise je zwei Spektren für insgesamt vier Winkel zur Verfügung stehen, wurden für die Auswertung des Dichroismus an der Fluor-K-Kante 55 Messpunkte von 35° bis 90° verwendet (siehe Abb. 47b). Um den Vorteil der so erhöhten Messgenauigkeit auszunutzen, wurde das der Auswertung zugrunde liegende Modell wie folgt erweitert. Statt wie bisher nur die Anregung entlang der **M**-Achse *oder* der **N**-Achse zu betrachten, wird die Gesamtintensität als gewichtete Vektorsumme der Einzelintensitäten aller σ^* -C–F und π^* -Anregungen betrachtet. Hierbei sind, wie in Abbildung 47c gezeigt, vier Anregungen zu unterscheiden. Zehn C–F-Bindungen liegen parallel zu **M** und jeweils zwei C–F-Bindungen sind parallel zu **La** bzw. **Lb**. Da diese lokalen Anregungen gleiche Anregungswahrscheinlichkeiten haben sollten, wird eine relative Gewichtung von 5:1:1 angenommen. Eine Verkipfung des Moleküls wird nun erreicht, indem die aufgestellten Vektoren gemäß Abbildung 47c um die x- und y-Achse rotiert werden. Eine Rotation um die z-Achse ist nicht notwendig, da der Dichroismus für die untersuchten Substrate nicht azimutabhängig ist. Der Gewichtungsfaktor der π^* -Anregung (**N**) ist nun der zu bestimmende Parameter²⁵. Gibt man als Randbedingung den, ebenfalls mit der verfeinerten Methode an der Kohlenstoff-K-Kante bestimmten, Dichroismus von 19,7° für **N** vor, so erhält man den in Abbildung 47b gezeigten Fit. Der Gewichtungsfaktor für den Beitrag der zweiten π^* -Resonanz beträgt 1,7 (19,6%) für Signal A.

Überprüfung des Modells

²⁵Eine detaillierte Erklärung des Modells sowie eine Anleitung zur Benutzung der auf Mathematica und Excel basierenden Auswertung finden sich im Anhang. Die Beschreibung eines ähnlichen Modells zur Untersuchung komplexer SAMs findet sich in [8].

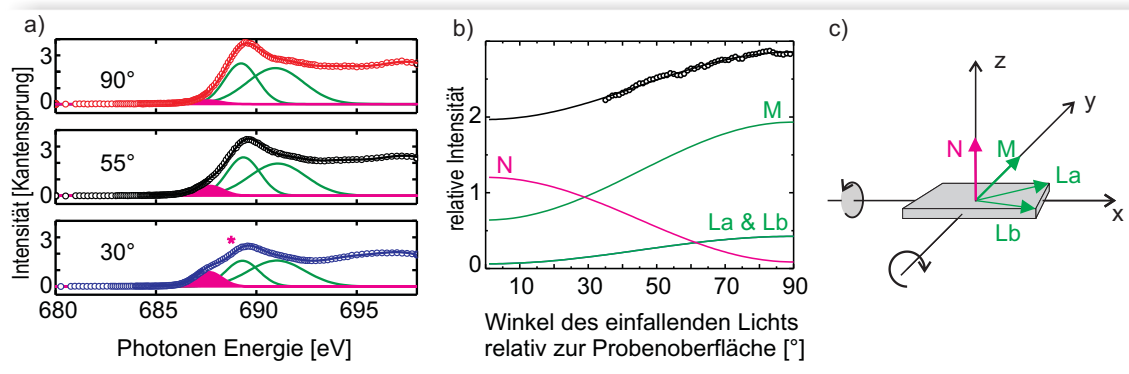


Abbildung 47: Zerlegung der F1s-Komponenten in π^* - und σ^* -Anteile. In a ist die π^* -Resonanz (magenta) besonders im 30°-Spektrum deutlich zu erkennen. In b sind die winkelabhängigen Intensitäten der in c skizzierten Übergangsdipolmomente gezeigt. Die Gewichtung erfolgte für die σ^* -Resonanzen (**M**, **La**, **Lb**) anhand der Anzahl der entsprechenden C–F-Bindungen. Der Gewichtungsfaktor für **N** ging als freier Parameter in den Fit der gewichteten Summe (schwarz) an die experimentellen Daten (Kreise) ein.

Im Falle von PFP auf SiO_2 muss zunächst ein weiteres Molekül in das Modell mit aufgenommen werden, da in dem auf SiO_2 vorliegenden Polymorph zwei unterschiedlich orientierte Moleküle in der Einheitszelle sind. Die Gewichtungsfaktoren hingegen sind Moleküleigenschaften und sollten sich, wenn das beschriebene Modell korrekt ist, auf die PFP/ SiO -Struktur übertragen lassen. Daher wurden die winkelabhängigen Intensitätsverläufe zweier zueinander senkrechter Moleküle²⁶ mit den Gewichtungsfaktoren $M1:La1:Lb1:N1$ und $M2:La2:Lb2:N1$ jeweils 5:1:1:1,7 summiert. Eine Minimierung der quadratischen Abweichung dieser gewichteten Vektorsumme vom gemessenen Intensitätsverlauf unter Variation der beiden Winkel, mit denen um die x- und y-Achse gedreht wird, liefert mehrere Lösungen. Grund hierfür ist die senkrechte Anordnung der beiden Moleküle in der Einheitszelle. Die erste Drehung um die x-Achse (siehe Abb. 47) hat aufgrund dessen keinen Einfluss auf den Verlauf der Gesamtintensität. Dieses Problem besteht natürlich ebenso bei der exakten Beschreibung des zum Vergleich herangezogenen Dichroismus der π^* -Resonanzen an der Kohlenstoff-K-Kante. Die aus XRD-Experimenten [43] bekannte Kristallstruktur, die in Abbildung 46 dargestellt ist, zeigt, dass die Normalenvektoren beider Moleküle (**N**) den gleichen Winkel mit dem Normalenvektor der Oberfläche einschließen. Unter der Annahme, dass der Winkel für **N1** und **N2** gleich ist, finden sich eindeutige Lösungen für den Intensitätsverlauf. Für

²⁶Auch diese Erweiterung der Mathematica/Excel-Skripte findet sich im Anhang.

Spektren aus der (z.T.) in Abbildung 46 unten gezeigten Serie ergibt die Analyse der π^* -Resonanzen an der Kohlenstoff-K-Kante einen Verkipfungswinkel von $78^\circ \pm 5^\circ$, in guter Übereinstimmung mit dem aus der Kristallstruktur bestimmten Winkel von $80^\circ \pm 1^\circ$. Die Auswertung an der Fluor-K-Kante mittels des hier vorgestellten Modells liefert einen Winkel von $75^\circ \pm 7^\circ$. Auch für den zweiten untersuchten Polymorph wird also, unter Verwendung der anhand der ersten Polymorphs abgeleiteten Parameter, ein mit anderen Methoden (C1s-NEXAFS, XRD) übereinstimmendes Ergebnis gefunden. Damit ist die quantitative Beschreibung der wichtigsten Resonanz des Fluor-Spektrums gelungen und geeignet, zur Strukturaufklärung unbekannter Systeme beizutragen.

Es soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass es, wie in Kapitel 4.3 für C1s-Spektren beschrieben, auch in F1s-Spektren zu deutlichen Anzeichen von Strahlenschäden kommt. Einige Serien von Spektren waren sogar gänzlich unbrauchbar (unphysikalischer Dichroismus), insbesondere wenn vor den Untersuchungen an der Fluor-K-Kante XPS und/oder C1s-NEXAFS-Messungen durchgeführt wurden. Um die hier vorgestellten Ergebnisse zu verifizieren, sollen daher bei der nächsten Synchrotron-Messzeit auch von dem System PFP/SiO₂ Spektren nach der oben genannten neuen, schnelleren Methode aufgenommen werden. So können gleichzeitig die Winkelauflösung verbessert und Strahlenschäden minimiert werden. Weiterhin sollte es, sobald entsprechende quantenchemische Rechnungen vorliegen, auch möglich sein, die zweite Resonanz des Spektrums zu erklären und zur Strukturaufklärung zu nutzen. Anhand des in Abbildung 46 sichtbaren Dichroismus und der Zuordnung in [73] kann bereits vermutet werden, dass es sich um eine σ^* -Anregung in unbesetzte C–C-Orbitale handelt.

Darstellung der Eigenleistung

Der überwiegende Teil der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente wurde von mir geplant und durchgeführt. Die Präparation und Untersuchung der PFN Schichten erfolgten durch Michael Klues und Michael Kothe unter meiner Anleitung. Die Untersuchungen an PFP auf HOPG und auf SiO₂ wurden gemeinsam mit Tobias Breuer durchgeführt. Basierend auf der Idee von Tobias Breuer wurde die Methode der Einzelpunktmessungen zur Steigerung der Winkelauflösung gemeinsam entwickelt, die technische Implementie-

rung wurde vollständig von Tobias Breuer übernommen. Die Auswertung, Interpretation und Darstellung aller Ergebnisse in diesem Kapitel erfolgte durch mich.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der Einfluss der Fluorierung aromatischer Moleküle auf die Eigenschaften an Grenzflächen untersucht. Dazu wurden zwei Modellsysteme systematisch mit verschiedenen experimentellen Methoden hinsichtlich ihrer Struktur sowie ihrer elektronischen Eigenschaften untersucht. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Fluorierung ein geeignetes Mittel ist, um Änderungen der Austrittsarbeit, der inter-molekularen Wechselwirkung und der elektronischen Struktur zu erreichen. Es stellte sich aber auch heraus, dass auch unerwünschte „Nebenwirkungen“ durch Fluorierung auftreten, denn in beiden Modellsystemen führte Perfluorierung zu unerwartet hoher Reaktivität gegenüber dem Substrat.

Als Modellsysteme dienten SAMs unterschiedlich stark fluorierter Benzolthiole ($\text{C}_6\text{H}_6\text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{FSH}$, $\text{C}_6\text{HF}_5\text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SH}$) auf Cu(100) einerseits und andererseits das perfluorierte Pentacen ($\text{C}_{22}\text{F}_{14}$) auf den Oberflächen Au(111), Ag(111) sowie Cu(111). Die Anbindung der Moleküle an die Oberfläche erfolgte im Falle der Thiole über einen kovalent gebundenen Schwefelanker, während Perfluoropentacen (PFP) physisorbiert vorlag.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der Ansatz verfolgt, die Austrittsarbeit einer Cu(100)-Oberfläche gezielt durch den Einsatz unterschiedlich stark fluorierter Benzolthiol-Derivate zu beeinflussen. Dazu wurden zunächst die Struktur und Stabilität von gesättigten Benzolthiolfilmen auf Cu(100) eingehend studiert und so das bisher existierende Strukturmodell korrigiert. Bei Raumtemperatur sind solche Filme im Vakuum instabil und werden in Abhängigkeit vom Fluorierungsgrad unterschiedlich schnell zersetzt. Im Falle des perfluorierten Films endet der bei Raumtemperatur aktivierte Zersetzungsprozess in einer reinen Schwefelüberstruktur. Eine solche Zersetzung wurde in früheren Studien an Benzolthiol-SAMs auf Kupfer nicht beachtet, ihre Charakterisierung in dieser Arbeit ermöglicht es nun, Zersetzung durch Kühlung der Proben zu unterbinden und durch ausreichend schnelle Experimente zuverlässige Daten zu produzieren.

Durch systematische Variation des Fluorierungsgrades wurden Austrittsarbeitsänderungen von ± 1 eV erreicht. Da für alle Thiole neben der mikroskopischen Struktur auch die molekularen Dipolmomente bestimmt wurden, war es erstmals möglich, die Abhängigkeit der Austrittsarbeit vom molekularen Dipolmoment, dem Bindungsdipol, und der inter-molekularen Depolarisation für aromatische SAMs in einem empirischen Modell quantitativ zu beschreiben.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der Fluorierung auf die Grenzflächeneigenschaften des bekannten organischen Halbleiters Pentacen (PEN) untersucht. Monolagen von PFP auf Ag(111) wurden durch thermische Desorption von Multilagen hergestellt und charakterisiert. Dabei wurde gezeigt, dass dieser Präparationsweg, der zum Beispiel bei PEN zu dicht gepackten Monolagen führt, im Falle von PFP ein komplexeres System erzeugt. Eine bei tiefen Temperaturen vorliegende Ko-Struktur kristalliner Inseln und freier Substratbereiche geht bei 145 K in eine Phase ungeordneter, frei diffundierender Moleküle bei Raumtemperatur über. Dieser Phasenübergang wurde mit verschiedenen Techniken hinsichtlich seiner strukturellen sowie elektronischen Auswirkungen charakterisiert. In dieser Studie konnte zudem mittels NEXAFS die Vermutung aus früheren XRD- und XSW-Experimenten belegt werden, dass PFP-Moleküle in dem Polymorph, den sie auf glatten Metalloberflächen einnehmen, nahezu parallel zueinander liegen. Dies ist ein für Acene ungewöhnliches Verhalten.

Weiterhin wurde die Zersetzung von PFP an Ag(111) und Cu(111)-Oberflächen bei erhöhten Temperaturen beobachtet. Im Gegensatz dazu findet aus Monolagen auf Gold Desorption intakter Moleküle statt. Die Kombination von experimentellen Techniken und DFT-Rechnungen identifizierte eine intermediäre Bindung von Fluor an die Metalloberfläche als essentiellen Reaktionsschritt. Weiterhin wurde ein starker Einfluss von Defektstellen beobachtet. Insgesamt lässt sich aus den Erkenntnissen ableiten, dass für mögliche Anwendungen von PFP oder ähnlichen fluorierten Molekülen in elektronischen Bauteilen von den Münzmetallen einzig Gold als Elektrodenmaterial in Frage kommt.

Auf der Suche nach Donor-Akzeptor-Systemen für den Einsatz in elektronischen Bauteilen und Solarzellen wird immer wieder die Wechselwirkung von π -Systemen als eine der Schlüsseleigenschaften angesehen. Ob eine derartige Wechselwirkung für das System PFP/PEN existiert, wurde im letzten Teil dieser Arbeit untersucht. Mit dem hier verfolgten Ansatz, die Wechselwirkung von zwei aufeinander liegenden Monolagen zu betrachten, konnten Hinweise auf eine echte $\pi - \pi$ -Wechselwirkung gefunden werden. Diese konnte durch die Kopplungsstärke an das unterliegende Metallsubstrat beeinflusst werden.

Anhand beider Modellsysteme (SAMs und PFP) konnte gezeigt werden, dass das Konzept der Fluorierung von Aromaten zur Beeinflussung von elektronischen wie morphologischen Eigenschaften erfolgreich ist. Gleichzeitig ist eine der wichtigsten Schlussfolgerungen, dass, obgleich die Stabilität gegenüber Luftsauerstoff durch Perfluorierung erhöht sein mag, die Reaktivität gegenüber Metalloberflächen deutlich steigt.

Ein zusätzliches Hilfsmittel zur Untersuchung der Struktur von gemischten Filmen konnte in dieser Dissertation erarbeitet werden, indem die quantitative Auswertung von PFP-F1s-Spektren beschrieben wurde. Damit ist es möglich, in gemischten Filmen von PFP und PEN die Orientierung von PFP separat zu bestimmen. Dies wird sich in zukünftigen Studien an gemischten PFP-Filmen als hilfreich erweisen, da die strukturelle Charakterisierung mittels C1s-NEXAFS gerade dann erschwert ist, wenn die interessanten $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen auftreten. In diesem Zusammenhang ist in Anbetracht der starken Temperaturabhängigkeit, die für Photolumineszenzspektren von gemischten PFP/PEN-Filmen berichtet wurde [55], davon auszugehen, dass durch Kühlung eine $\pi - \pi$ -Kopplung in NEXAFS-Spektren von Multilagen gefunden werden kann, wie in den Spektren von Bi-Lagen in dieser Arbeit.

Der Einfluss der Kopplungsstärke an das Substrat auf die inter-molekulare Wechselwirkung kann in weiteren Studien durch Variation des Substrats erweitert werden. Während die $\pi - \pi$ -Kopplung in azimuthal ausgerichteten PFP/PEN-Schichten auf Cu(110) durch die PEN-Cu(110) Chemisorption unterdrückt ist, könnte exakt die gleiche Bi-Lagen-Struktur auf TiO₂(110) durch die schwächere Wechselwirkung zwischen der ersten Monolage und dem Substrat eine $\pi - \pi$ -Kopplung zulassen.

Letztlich eröffnet die in dieser Arbeit beschriebene thermische Stabilisierung von Strahlenschäden an PFP-Multilagen auch die Möglichkeit, gezielt Filme zu stabilisieren und zu strukturieren. Eine systematische Studie, die das Ausmaß und die Art von Strahlenschäden in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenstrahlung untersuchen soll, ist bereits geplant.

8 Summary and Outlook

The scope of this dissertation was to study the influence of fluorination on the interface properties of aromatic molecules. In a multi-technique approach two model systems were systematically characterized concerning their structural and electronic properties. In conclusion fluorination was found to be a successful route to tailor properties like sample-workfunction, intermolecular interactions and electronic properties. However, also unwanted side-effects of fluorination were found. Surprisingly, it turned out that perfluorination leads to an unexpectedly high reactivity at the organic/metal-interface in the case of both studied systems.

SAMs on Cu(100) formed by differently fluorinated benzenethiols (BT) ($\text{C}_6\text{H}_6\text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{FSH}$, $\text{C}_6\text{HF}_5\text{SH}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3\text{SH}$) on the one hand and perfluoropentacene (PFP) on the surfaces Au(111), Ag(111) and Cu(111) on the other hand served as modelsystems. These systems differ in their attachment to the surface, since SAMs are covalently bound to the metal via their sulfur-anchor, while PFP is only physisorbed.

The first part of this work uses the approach of tailoring the Cu(100) workfunction by differently fluorinated BTs. In order to do so, the system of non-fluorinated BT on Cu(100) was first studied in depth, concerning microscopical structure and long term film stability. As a consequence the provision of a new structure model was enabled after unrevealing severe weaknesses of the model existing in literature. Furthermore it turned out that such BT SAMs degrade rapidly under UHV-conditions at room temperature depending on the grade on fluorination. For perfluorinated BT, this leads to a pure sulfur-overlayer. Such degradations were not considered in earlier studies on BT SAMs and their description in this work now allows to avoid them by cooling and sufficiently fast experiments.

Changes of the the Cu(100) workfunction of ± 1 eV were reached by systematic variation of BT-fluorination. Based on a full structural characterization of all investigated SAMs, it was possible to describe the dependence of the workfunction on molecular dipoles, bond dipoles and intermolecular depolarization quantitatively in an empirical model.

In the second part of this work the effect of fluorination of the well known organic semiconductor pentacene (PEN) on its properties at interfaces was tested. Monolayers of PFP on Ag(111) were characterized, which were prepared by thermal desorption of excessive multilayers. This way of preparation which leads to densely packed monolayers

in case of PEN ends in a more complex system for PFP. A co-structure of highly ordered dense PFP islands and free substrate areas is found at low temperatures. Thawing the sample to more than 145 K, molecules start to diffuse, forming a low density phase with random lateral orientation, but still parallel orientation to the surface. This phase transition was investigated with different experimental techniques concerning its structural and electronic impacts. Furthermore an unusual parallel orientation of PFP molecules in multilayers on Ag(111) which was suggested from earlier XRD and XSW experiments was confirmed by NEXAFS.

At higher temperatures (>400 K) PFP-molecules decompose on Cu(111) and Ag(111). In contrast, only intact desorption is found from PFP-monolayers on Au(111). By combining XPS, NEXAFS and DFT the intermediate binding of fluorine to the metal-substrate can be seen as an essential step. Furthermore surface defects largely promote decomposition of PFP on silver. As a result, for possible device applications of PFP and similar fluorinated aromatics, gold electrodes seem to be the only valuable choice.

In the development of organic electronic or photovoltaic devices based on donor-acceptor-systems, frequently $\pi - \pi$ -interactions are named as key properties. To study such effects in the case of PFP and PEN, bi-layered PFP/PEN-systems were investigated in the last part of this work. First evidence for a real $\pi - \pi$ -interaction in such a system was found and compared to studies from other groups of bulk-blends of PFP and PEN. Interestingly the appearance of a $\pi - \pi$ -interaction can be suppressed by a strongly interacting metal substrate.

Both modelsystems prove that the concept of fluorination can be successfully employed to influence electronic and structural properties. However, both systems show that even though fluorination stabilizes aromatic molecules against ambient conditions (e.g. O_2), particular care has to be taken of chemical reactions at metal/organic interfaces.

The quantitative evaluation of the first F1s-NEXAFS-resonances of PFP is described in this work. This may help to analyze blended films of fluorinated acenes and non-fluorinated acenes, because it addresses the fluorinated species separately. This is of particular interest for the investigation of structures in strongly interacting systems, where the analysis c1s-spectra is complicated. In this context a strong interaction, like found for the system PEN/PFP/Au(111) in this study, is expected for blended PFP/PEN-films when they are cooled down below 250 K.

The influence of the substrate on the $\pi - \pi$ -interaction can be tested in future studies by variation of the substrate material and structure. As an example it appears to be very

interesting to investigate a PFP/PEN-bi-layer on Ti(110), as it should exhibit the very same structure as the system PFP/PEN/Cu(110) but without chemisorption of PEN. Consequently, in this case a $\pi - \pi$ -interaction is expected.

Finally, also the thermal stabilization of beam-damaged films is expected to be an interesting subject to further studies as it may allow for controlled structuring of PFP-films. A systematic study addressing the extend and properties of beam-damages as well as their dependence on the X-ray wavelength is prepared.

Literatur

- [1] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner Studienbücher, 1994).
- [2] H. Bubert und H. Jenett, *Surface and Thin Film Analysis* (Wiley-VCH Verlag Gmbh, 2003).
- [3] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy Principals and Applications* (Springer, 2003).
- [4] I. Chorkendorff und J. Niemantsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics* (Wiley-VCH Verlag Gmbh, 2003).
- [5] H. Kuzmany, *Solid-State Spectroscopy* (Springer, 2009).
- [6] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, 1992).
- [7] D. Käfer, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2008.
- [8] T. M. Willey, J. D. Fabbri, J. R. I. Lee, P. R. Schreiner, A. A. Fokin, B. A. Tkachenko, N. A. Fokina, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. L. Vance, W. L. Yang, L. J. Terminello, T. van Buuren und N. A. Melosh, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 10536 (2008).
- [9] J. Falta und T. Möller, *Forschung mit Synchrotron-Strahlung* (Vieweg+Teubner, 2010).
- [10] C. Schmidt, J. Götzen und G. Witte, *Langmuir* **27(3)**, 1025 (2011).
- [11] C. Mainka, P. S. Bagus, A. Schertel, T. Strunskus, M. Grunze und C. Wöll, *Surface Science* **341**, L1055 (1995).
- [12] M. Alagia, C. Baldacchini, M. G. Betti, F. Bussolotti, V. Carravetta, U. Ekstrom, C. Mariani und S. Stranges, *Journal of Chemical Physics* **122**, 124305 (2005).
- [13] D. M. Alloway, A. L. Graham, X. Yang, A. Mudalige, R. Colorado, V. H. Wysocki, J. E. Pemberton, T. R. Lee, R. J. Wysocki und N. R. Armstrong, *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 20328 (2009).
- [14] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo und G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).

- [15] D. M. Alloway, M. Hofmann, D. L. Smith, N. E. Gruhn, A. L. Graham, R. Colorado, V. H. Wysocki, T. R. Lee, P. A. Lee und N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. B* **107**, 11690 (2003).
- [16] D. J. Gundlach, J. Royer, S. Park, S. Subramanian, O. Jurchescu, B. Hamadani, A. Moad, R. Kline, L. Teague, o. Kirillov, C. Richter, J. Kushmerick, L. Richter, S. Parkin, T. Jackson und J. Anthony, *nature materials* **7**, 216 (2008).
- [17] S. Grimme, *Angewandte Chemie-international Edition* **47**, 3430 (2008).
- [18] V. Di Castro, F. Bussolotti und C. Mariani, *Surf. Sci.* **598**, 218 (2005).
- [19] A. Kanjilal, L. Ottaviano, V. Di Castro, M. Beccari, M. G. Betti und C. Mariani, *J. Phys. Chem. C* **111**, 286 (2007).
- [20] F. Allegretti, F. Bussolotti, D. P. Woodruff, V. R. Dhanak, M. Beccari, V. Di Castro, M. G. Betti und C. Mariani, *Surface Science* **602**, 2453 (2008).
- [21] P. A. Readhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
- [22] M. Beccari, S. Pomponio und V. Di Castro, *Superlattices and Microstructures* **46**, 25 (2009).
- [23] S. Vollmer, G. Witte und C. Wöll, *Langmuir* **17**, 7560 (2001).
- [24] A. Kuhnle, S. Vollmer, T. R. Linderoth, G. Witte, C. Wöll und F. Besenbacher, *Langmuir* **18**, 5558 (2002).
- [25] F. Rissner, D. A. Egger, L. Romaner, G. Heimel und E. Zojer, *Acs Nano* **4**, 6735 (2010).
- [26] C. Schmidt, A. Witt und G. Witte, *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 7234 (2011).
- [27] National Institute of Standards and Technology, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database (2003).
- [28] G. Heimel, L. Romaner, J. L. Bredas und E. Zojer, *Surface Science* **600**, 4548 (2006).

- [29] J. Topping, Proceedings of the Royal Society of London Series A-containing Papers of A Mathematical and Physical Character **114**, 67 (1927).
- [30] J. R. Macdonald und C. A. Barlow, Journal of Chemical Physics **39**, 412 (1963).
- [31] A. Natan, L. Kronik, H. Haick und R. T. Tung, Advanced Materials **19**, 4103 (2007).
- [32] L. J. Wang, G. M. Rangger, Z. Y. Ma, Q. K. Li, Z. G. Shuai, E. Zojer und G. Heimel, Physical Chemistry Chemical Physics **12**, 4287 (2010).
- [33] L. Romaner, G. Heimel und E. Zojer, Physical Review B **77**, 045113 (2008).
- [34] M. C. Schalnat und J. E. Pemberton, Langmuir **26**, 11862 (2010).
- [35] V. De Renzi, R. Rousseau, D. Marchetto, R. Biagi, S. Scandolo und U. del Pennino, Physical Review Letters **95**, 046804 (2005).
- [36] D. Käfer, L. Ruppel und G. Witte, Phys. Rev. B **75**, 085309 (2007).
- [37] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Inoue und S. Tokito, Molecular Crystals and Liquid Crystals **444**, 225 (2006).
- [38] S. Duhm, S. Hosoumi, I. Salzmann, A. Gerlach, M. Oehzelt, B. Wedl, T. L. Lee, F. Schreiber, N. Koch, N. Ueno und S. Kera, Physical Review B **81**, 045418 (2010).
- [39] S. L. Wong, H. Huang, Y. L. Huang, Y. Z. Wang, X. Y. Gao, T. Suzuki, W. Chen und A. T. S. Wee, Journal of Physical Chemistry C **114**, 9356 (2010).
- [40] E. Goiri, J. M. Garcia-Lastra, M. Corso, Z. M. A. El-Fattah, J. E. Ortega und D. G. de Oteyza, Journal of Physical Chemistry Letters **3**, 848 (2012).
- [41] K. Toyoda, I. Hamada, K. Lee, S. Yanagisawa und Y. Morikawa, The Journal of Physical Chemistry C **115**, 5767 (2011).
- [42] J. Götzen, C. H. Schwalb, C. Schmidt, G. Mette, M. Marks, U. Höfer und G. Witte, Langmuir **27**, 993 (2011).
- [43] I. Salzmann, S. Duhm, G. Heimel, J. P. Rabe, N. Koch, M. Oehzelt, Y. Sakamoto und T. Suzuki, Langmuir **24**, 7294 (2008).

- [44] W. Berthold, P. Feulner und U. Höfer, *Surface Science* **548**, (2004).
- [45] D. Käfer und G. Witte, *Chemical Physics Letters* **442**, 376 (2007).
- [46] M. C. R. Delgado, K. R. Pigg, D. A. D. S. Filho, N. E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R. M. Osuna, J. Casado, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, N. G. Martinelli, J. Cornil, R. S. Sanchez-Carrera, V. Coropceanu und J. L. Bredas, *Journal of the American Chemical Society* **131**, 1502 (2009).
- [47] N. Koch, A. Gerlach, S. Duhm, H. Glowatzki, G. Heimel, A. Vollmer, Y. Sakamoto, T. Suzuki, J. Zegenhagen, J. P. Rabe und F. Schreiber, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 7300 (2008).
- [48] D. P. Dilella, R. R. Smardzewski, S. Guha und P. A. Lund, *Surface Science* **158**, 295 (1985).
- [49] S. Vijayalakshmi, A. Fohlsch, P. S. Kirchmann, F. Hennies, A. Pietzsch, M. Nagasono und W. Wurth, *Surface Science* **600**, 4972 (2006).
- [50] M. L. M. Rocco, M. Haeming, D. R. Batchelor, R. Fink, A. Schöll und E. Umbach, *Journal of Chemical Physics* **129**, 074702 (2008).
- [51] A. Turchanin, D. Kafer, M. El-Desawy, C. Wöll, G. Witte und A. Götzhäuser, *Langmuir* **25**, 7342 (2009).
- [52] I. Salzmann, S. Duhm, G. Heimel, M. Oehzelt, R. Kniprath, R. L. Johnson, J. P. Rabe und N. Koch, *Journal of the American Chemical Society* **130**, 12870 (2008).
- [53] S. Duhm, I. Salzmann, G. Heimel, M. Oehzelt, A. Haase, R. L. Johnson, J. P. Rabe und N. Koch, *Applied Physics Letters* **94**, 033304 (2009).
- [54] K. Broch, U. Heinemeyer, A. Hinderhofer, F. Anger, R. Scholz, A. Gerlach und F. Schreiber, *Physical Review B* **83**, 245307 (2011).
- [55] F. Anger, J. O. Osso, U. Heinemeyer, K. Broch, R. Scholz, A. Gerlach und F. Schreiber, *The Journal of chemical physics* **136**, 1089 (2012).
- [56] S. Söhnchen, S. Lukas und G. Witte, *Journal of Chemical Physics* **121**, 525 (2004).
- [57] S. Lukas, S. Söhnchen, G. Witte und C. Wöll, *Chemphyschem* **5**, 266 (2004).

- [58] D. Käfer, L. Ruppel und G. Witte, Phys. Rev. B (2007).
- [59] N. Koch, A. Vollmer, S. Duhm, Y. Sakamoto und T. Suzuki, Advanced Materials **19**, 112 (2007).
- [60] A. Hinderhofer, C. Frank, T. Hosokai, A. Resta, A. Gerlach und F. Schreiber, Journal of Chemical Physics **134**, 104702 (2011).
- [61] M. Schwoerer und H. C. Wolf, *Organische Molekulare Festkörper* (Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005).
- [62] A. Goldmann, W. Gudat und O. Rader, *Electronic Structure of Solids: Photoemission Spectra and Related Data: Noble Metals, Noble Metal Halides and Nonmagnetic Transition Metals* (Landolt-Börnstein, New Series, 2003).
- [63] T. Breuer und G. Witte, work in progress.
- [64] M. Schmidt, K. Baldrige, J. Boatz, S. Elbert, M. Gordon, J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis und J. Montgomery, J. Comput. Chem. **14**, 1347 (1993).
- [65] T. Tsuduki, A. Imanishi, K. Isawa, S. Terada, F. Matsui, M. Kiguchi, T. Yokoyama und T. Ohta, Journal of Synchrotron Radiation **6**, 787 (1999).
- [66] M. S. Kariapper, C. Fisher, D. P. Woodruff, B. C. C. Cowie und R. G. Jones, Journal of Physics-condensed Matter **12**, 2153 (2000).
- [67] H. Kondoh, A. Nambu, Y. Ehara, F. Matsui, T. Yokoyama und T. Ohta, Journal of Physical Chemistry B **108**, 12946 (2004).
- [68] S. Kera, M. Casu, K. Bauchspieß, D. Batchelor, T. Schmidt und E. Umbach, Surface Science **600**, 1077 (2006).
- [69] V. Aristov, O. Molodtsova, V. Maslyuk, D. Vyalikh, V. Zhilin, Y. Ossipyan, T. Bredow, I. Mertig und M. Knupfer, Applied Surface Science **254**, 20 (2007).
- [70] M. Chen, X. F. Feng, L. Zhang, H. X. Ju, Q. Xu, J. F. Zhu, J. M. Gottfried, K. Ibrahim, H. J. Qian und J. O. Wang, Journal of Physical Chemistry C **114**, 9908 (2010).

- [71] A. S. Vinogradov, S. I. Fedoseenko, S. A. Krasnikov, A. B. Preobrajenski, V. N. Sivkov, D. V. Vyalikh, S. L. Molodtsov, V. K. Adamchuk, C. Laubschat und G. Kaindl, *Physical Review B* **71**, 045127 (2005).
- [72] M. B. Robin, I. Ishii, R. McLaren und A. P. Hitchcock, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **47**, 53 (1988).
- [73] K. K. Okudaira, H. Setoyama, H. Yagi, K. Mase, S. Kera, A. Kahn und N. Ueno, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **137**, 137 (2004).
- [74] G. Mackenzie, B. Buras und G. S. Pawley, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **34**, 1918 (1978).
- [75] I. Salzmann, A. Moser, M. Oehzelt, T. Breuer, X. Feng, Z.-Y. Juang, D. Nabok, R. G. Della Valle, S. Duhm, G. Heimel, A. Brillante, E. Venuti, I. Bilotti, C. Christodoulou, J. Frisch, P. Puschnig, C. Drax, G. Witte, K. Müllen und N. Koch, *Nano Letters* **submitted** (2012).
- [76] A. Schöll, *Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg*, 2003.

9 Anhang I - Veröffentlichungen

Temporal Evolution of Benzenethiolate SAMs on Cu(100)

Christian Schmidt, Jan Götzen, and Gregor Witte*

Molecular Solids, Department of Physics, Philipps-University Marburg, Germany

Received September 4, 2010. Revised Manuscript Received December 13, 2010

The structure and thermal stability of self-assembled monolayers (SAMs) of benzenethiolate (BT) on Cu(100) have been studied by means of thermal desorption spectroscopy (TDS), scanning tunneling microscopy (STM), low-energy electron diffraction (LEED), UV photoelectron spectroscopy (UPS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and near-edge X-ray adsorption fine structure spectroscopy (NEXAFS). Vapor deposition at room temperature yields a well-ordered, densely packed $c(6 \times 2)$ saturation structure. At room temperature, this film is, however, metastable and transforms via partial decomposition by cleavage of the S–C bond into a less densely packed layer that reveals a coexisting $p(2 \times 2)$ phase. Such a transition occurs on a time scale of several days and is accompanied by a reduction of the work function change with respect to the bare Cu(100) surface from $\Delta\phi = -0.9$ eV for a freshly prepared saturated layer to -0.5 eV for an aged film. TDS experiments exhibit the presence of two distinct desorption channels (dissociative and intact desorption) occurring at different temperatures that reflects a variation of the local Cu–S interaction strength of BT at differently coordinated adsorption sites. Heating to above room temperature causes a rapid degradation and continuous thinning of BT films whereas above 500 K all thiolate species have desorbed or dissociated, leaving a sulfide overlayer behind that is accompanied by a substrate reconstruction. Interestingly, the upright orientation of BT adopted in the saturated monolayer remains almost identical upon heating and demonstrates the absence of downward tilting upon thermally induced thinning of the film.

Introduction

Self-assembled monolayers (SAMs) of covalently bonded molecules on metals have attracted considerable interest because they provide a versatile approach to modifying chemical surface properties^{1–3} but also allow the tuning of electronic interfacial properties, which is decisive for charge-carrier injection at electrodes used in organic electronics.^{4–6} Gold has been by far the most used metal substrate for studying organothiol SAMs because of the ease of preparing such films by immersion, and an extension of this simple preparation to other metals is usually hampered by their reactivity, which renders the preparation of oxygen-free substrates almost impossible. Although an underpotential deposition of metal layers, for instance, copper on gold substrates, can improve the redox stability and resulting SAM quality, even if handled in air, these samples still exhibit oxygen and traces of Cu(II).⁷

An important structural degree of freedom that is decisive for the resulting monolayer structure is the symmetry (i.e., the orientation) of the substrate surface. Although many metals allow the preparation of well-defined and unreconstructed surfaces with different orientations, in the case of gold this is complicated by surface reconstructions occurring for Au(100) and Au(110)

surfaces,^{8,9} hence making them unfavorable as simple model systems.

A remarkably well-ordered model system of a simple aromatic SAM constitutes benzenethiolate (BT) on Cu(100), which forms a densely packed $c(6 \times 2)$ saturation structure.¹⁰ These layers have also been utilized to modify the energy-level alignment with respect to subsequently grown pentacene films.^{11–13} For comparison, analogous BT films on Au(111) only reveal short-range ordering and reduced packing density in the STM data,¹⁴ which can be related to a structural mismatch between the hexagonal (111) surface and the nearly rectangular molecular arrangement of acenes adopted in the (001) planes of the crystalline phase.^{15,16} With regard to the microstructure of the BT/Cu(100) layer, it has been suggested that the saturated layer actually reveals local $c(2 \times 2)$ structure that is disturbed by substrate relaxation, yielding a rumpling and the observed $c(6 \times 2)$ phase.¹⁷ Moreover, accompanying thermal desorption spectra reveal a faint desorption peak at 470 K,¹¹ thus suggesting distinct thermal stability whereas X-ray photoelectron spectroscopy data show that after heating to above 500 K only sulfide remains on the surface.¹⁸ However, for alkanethiolate SAMs prepared on different copper surfaces a considerably reduced thermal stability was observed, leading to partial decomposition at room temperature.^{19,20}

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: gregor.witte@physik.uni-marburg.de.

(1) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.

(2) Schreiber, F. *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, R881.

(3) Kind, M.; Wöll, Ch. *Prog. Surf. Sci.* **2009**, *84*, 230.

(4) Heimel, G.; Romaner, L.; Zojer, E.; Bredas, J. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 721.

(5) Bock, C.; Pham, D. V.; Kunze, U.; Käfer, D.; Witte, G.; Terfort, A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 052110.

(6) Boudinet, D.; Benwadih, M.; Qi, Y. B.; Altazin, S.; Verilhac, J. M.; Kroger, M.; Serbutoviez, C.; Gwoziecki, R.; Coppard, R.; Le Blevenc, G.; Kahn, A.; Horowitz, G. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 227.

(7) Jennings, G. K.; Laibinis, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5208–5214.

(8) Fedak, D. G.; Gjostein, N. A. *Surf. Sci.* **1967**, *8*, 77.

(9) Kolb, D. M.; Schneider, J. *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 929.

(10) Di Castro, V.; Bussolotti, F.; Mariani, C. *Surf. Sci.* **2005**, *598*, 218.

(11) Kanjilal, A.; Ottaviano, L.; Di Castro, V.; Beccari, M.; Betti, M. G.; Mariani, C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 286.

(12) Betti, M. G.; Kanjilal, A.; Mariani, C. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12454.

(13) Betti, M.; Kanjilal, A.; Mariani, C.; Vazquez, H.; Ortega, J.; Dappe, Y.; Flores, F. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 027601.

(14) Käfer, D.; Bashir, A.; Witte, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10546.

(15) Bacon, G. E.; Curry, N. A.; Wilson, S. A. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1964**, *279*, 98.

(16) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.

(17) Allegretti, F.; Bussolotti, F.; Woodruff, D. P.; Dhanak, V. R.; Beccari, M.; Di Castro, V.; Betti, M. G.; Mariani, C. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 2453.

(18) Beccari, M.; Kanjilal, A.; Betti, M. G.; Mariani, C.; Floreano, L.; Cossaro, A.; Di Castro, V. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, *172*, 64.

(19) Vollmer, S.; Witte, G.; Wöll, Ch. *Langmuir* **2001**, *17*, 7560.

(20) Kuhnle, A.; Vollmer, S.; Linderth, T. R.; Witte, G.; Wöll, Ch.; Besenbacher, F. *Langmuir* **2002**, *18*, 5558.

In view of their technological significance, there is a vital interest in the thermal stability of such films. Moreover, a precise knowledge of their microstructure is important for the theoretical modeling that aims to understand the electronic properties of organothiol SAMs on metal surfaces.²¹ Here we have employed a variety of different techniques, including thermal desorption spectroscopy (TDS), scanning tunneling microscopy (STM), low-energy electron diffraction (LEED), UV photoelectron spectroscopy (UPS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and near-edge X-ray adsorption fine structure spectroscopy (NEXAFS), to characterize the properties of BT SAMs on Cu(100) with a particular emphasis on their temporal and thermal stability.

Experimental Section

Several UHV instruments (base pressure $\leq 5 \times 10^{-10}$ mbar) have been employed to study the adsorption and properties of benzenethiolate SAMs on Cu(100). All measurements were carried out on two (100)-oriented copper single crystals that were cleaned in situ prior to film preparation by repeated cycles of Ar⁺ sputtering (800 eV) and subsequent annealing at 900 K until no traces of impurities were found in the X-ray photoelectron spectra and a sharp LEED pattern was obtained. Benzenethiol (BT, Acros Organics) was dosed from a glass reservoir through a leak valve by backfilling the chamber at a pressure of 5×10^{-7} mbar.

Electron diffraction patterns were acquired using a four-grid back-view LEED system (Omicron). To reduce the Debye–Waller attenuation, they were recorded at surface temperatures below 150 K. Moreover, to minimize possible electron-induced radiation damage to the film, exposure times were limited to a few seconds by moving the sample sideways. Additional data were also recorded with a microchannel plate LEED (OCI) operated at incident electron fluxes below 150 pA/mm², where beam damage can be safely excluded. These data confirm the presented diffraction patterns. The scanning tunneling microscopy measurements were performed at room temperature by means of an Omicron Micro-STM instrument using freshly etched tungsten tips. A quadrupole mass spectrometer (Balzers QMA 200) with a Feulner cup close to the sample surface was used to record the thermal desorption spectra (TDS) during a computer-controlled linear heating ramp of $\beta = 0.5$ K/s. The temperature was measured by a K-type thermocouple attached directly to the sample surface.

The NEXAFS and XPS measurements were performed at the HE-SGM dipole beamline of the BESSY II synchrotron storage ring in Berlin using an end station described in detail elsewhere.²² All measurements were carried out with linearly polarized synchrotron light with a polarization factor of 85% and an energy resolution of about 300 meV at the carbon K edge. All NEXAFS spectra were recorded in partial electron yield mode using a channel plate detector with a retarding field of -150 V. For energy calibration, the characteristic absorption peak in the simultaneously measured photocurrent of a carbon-contaminated gold grid in the incident beam was used. The NEXAFS raw data have been normalized in a multistep procedure by considering the incident photon flux. (For details, see ref 22.) The XPS spectra were recorded with a hemispherical energy analyzer (Scienta R3000) at an incident photon energy of 500 eV. Moreover, the electronic valence structure of the BT films was characterized by means of UV photoelectron spectroscopy using a gas discharge He–I vacuum UV light source (21.22 eV) and a hemispherical electron energy analyzer (Leybold EA200). All UPS spectra were recorded at normal emission with an acceptance angle of 10°.

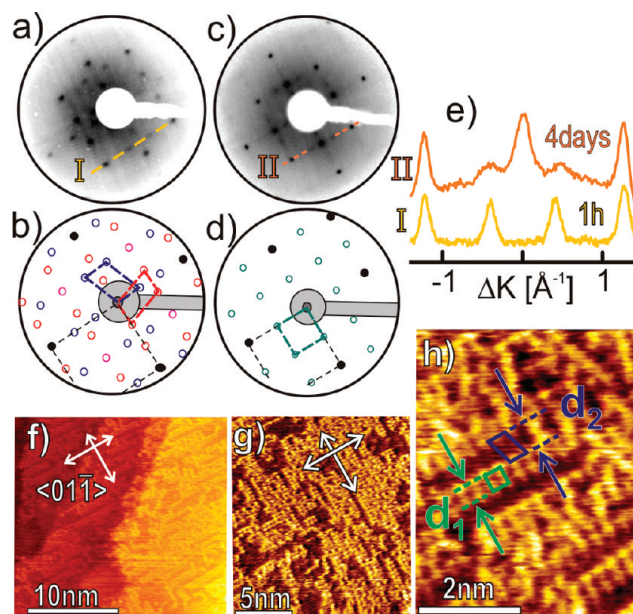


Figure 1. Electron diffraction and STM data of BT layers on Cu(100). (a, c) LEED pattern ($E_i = 70$ and 73 eV) of a saturated BT SAM recorded 1 h and 4 days after preparation, together with calculated diffraction pattern of (b) $c(6 \times 2)$ and (d) $p(2 \times 2)$ superstructures and (e) corresponding line profiles across both diffraction patterns. (f–h) STM micrographs (tunneling conditions: $U = -0.25$ V, $I = 40$ – 60 pA) of an aged BT film (4 days) revealing the coexistence of $c(6 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ phases. The indicated azimuthal orientation (white arrows) was derived from the corresponding LEED pattern.

Results

Low-Energy Electron Diffraction (LEED) and Scanning Tunneling Microscopy (STM). After exposing the Cu(100) surface at room temperature to more than 10 L of BT ($1 \text{ L} = 1 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s} = 1.33 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s}$), a distinct $c(6 \times 2)$ LEED pattern was observed immediately after dosing as shown in Figure 1a, and no other film structure was observed after largely increased exposure. Such a rapid formation of saturated monolayer films is in distinct contrast to the formation of organothiol SAMs on gold by vapor-phase deposition where exposures of several thousand Langmuir are required to form a monolayer film.²³ This remarkable difference can be attributed to the high reactivity of the copper surface causing a low activation for the deprotonation of thiols as a rate-limiting step in forming copper thiolate. According to the symmetry of the substrate surface, the diffraction pattern consists of superimposed rotational domains indicated in the schematic pattern depicted in Figure 1b. With further increasing exposure, no other superstructure was obtained so that this phase is considered to be the saturated monolayer, which is in agreement with previous work.¹⁰

When keeping the saturated BT monolayer at room temperature in the UHV chamber, however, a temporal change in the film structure was observed. After several days, the film had almost completely changed into a $p(2 \times 2)$ phase as indicated by the corresponding LEED pattern (Figure 1c,d). This restructuring is particularly obvious when comparing line scans of diffraction patterns that were recorded 1 h and 4 days after preparation as displayed in Figure 1e. Electron-induced radiation damage can be excluded from causing this change because the $p(2 \times 2)$ pattern was

(21) Track, A. M.; Rissner, F.; Heimele, G.; Romaner, L.; Käfer, D.; Bashir, A.; Rangger, G. M.; Hofmann, O. T.; Bucko, T.; Witte, G.; Zojer, E. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2677.

(22) Reiss, S.; Krumm, H.; Niklewski, A.; Stämmler, V.; Wöll, Ch. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7704.

(23) Himmel, H. J.; Wöll, Ch.; Gerlach, R.; Polanski, G.; Rubahn, H. G. *Langmuir* **1997**, *13*, 602.

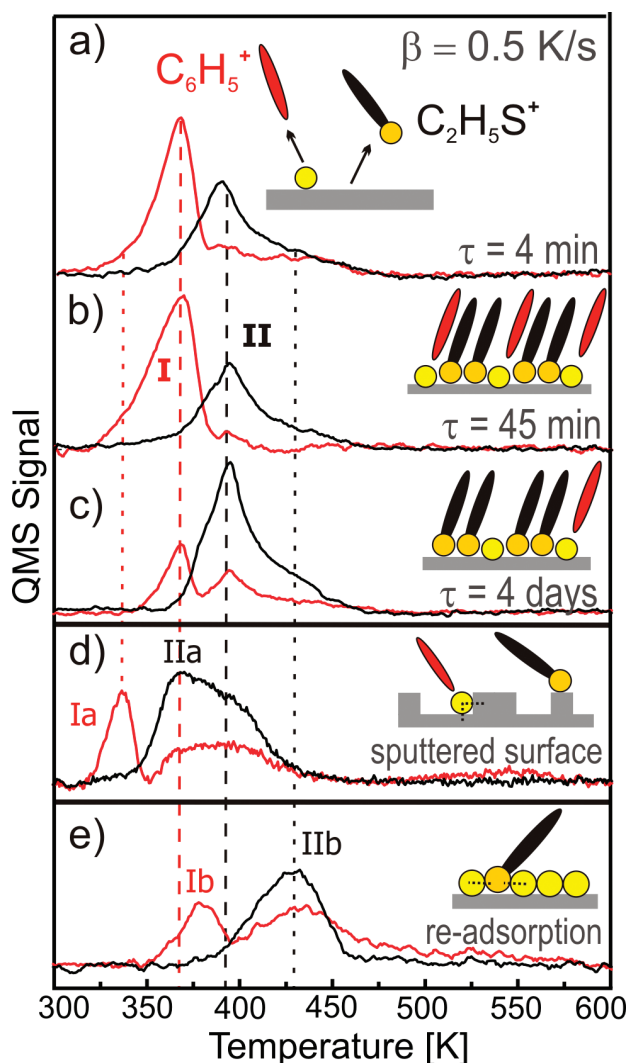


Figure 2. Series of thermal desorption spectra for benzenethiolate films on Cu(100). (a–c) TD spectra of a saturated BT monolayer recorded for the mass of sulfur-free (C_6H_5) and sulfur-containing ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$) fragments for different delay times τ after SAM preparation. (d) TD spectrum of a saturated BT monolayer adsorbed onto a sputtered copper surface that was recorded immediately after preparation. (e) Spectrum recorded after dosing a saturated BT SAM that had previously been heated to 450 K with 10 L of BT.

also observed when recording LEED images for the first time 4 days after the preparation of a saturated monolayer.

Attempts to directly image the molecular ordering of the saturated BT SAM on Cu(100) by means of scanning tunneling microscopy failed. Only a densely packed film with some defect steps in the substrate was observed. However, after a waiting time of several days the BT film became less densely packed, yielding a larger effective corrugation that could be imaged as depicted in Figure 1f–h. The restructured layer consists of locally ordered regions accompanied by characteristic trenches oriented along the $\langle 01\bar{1} \rangle$ directions. In high-resolution STM micrographs, quadratic and oblique unit cells with dimensions of about $d_1 = 5 \text{ \AA}$ and $d_2 = 8 \text{ \AA}$ were identified (indicated by green and blue dashed lines in Figure 1h), which can be attributed to the $c(6 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ structures, respectively. This indicates the coexistence of both phases rather than a large-area phase transformation that is in line with remaining weak diffraction peaks from regions of the $c(6 \times 2)$ phase observed in the line scan 4 days after preparation.

Thermal Desorption Spectroscopy (TDS). Motivated by the temporal change in the BT SAM described in the previous section, systematic TDS measurements were also carried out to characterize the thermal stability and thermally induced phase changes or possible desorption channels of such films. Figure 2a–c shows a series of TD spectra of saturated BT monolayers that were recorded for different delay times τ after film preparation. For each measurement, the copper surface was again prepared by cleaning cycles prior to BT exposure and the sample was kept at room temperature (300 K) under UHV conditions for defined delay times before recording the TD spectra. A survey of the various mass signals appearing during desorption also revealed, besides the phenyl fragment (C_6H_5 , $m/z = 77$ amu) resulting from S–C bond scission, a weak signal at the mass of the entire molecule ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, $m/z = 109$ amu) as well as a sulfur-containing fragment ($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$, $m/z = 61$ amu). The latter mass signal reveals the same temperature dependence as the molecular ion but is more intense, which is attributed to a low ionization and a large fragmentation probability of the molecular ion. Therefore, the $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ fragment was used to monitor the thermal desorption of intact molecules.

Figure 2a displays a typical TD spectrum of a saturated BT layer on Cu(100) recorded shortly after preparation that exhibits two distinct peaks with maxima at 367 K for the sulfur-free fragment (denoted as **I**) and at 393 K for the sulfur-containing fragment (**II**). Because these mass signals appear at different temperatures (only weak intensity was observed for the sulfur-free signal simultaneously with the sulfur-containing fragment peak because of the fragmentation of the entire molecule upon ionization), they reveal the presence of two desorption channels: first a dissociative desorption by the cleavage of the S–C bond and later an intact desorption at somewhat higher temperatures. The former mechanism most likely results from a strong copper–thiolate bond, which in turn weakens the S–C bond and causes dissociation. The other desorption channel can be attributed to a differently coordinated adsorption site revealing a weaker sulfur–substrate interaction that enables intact molecular desorption. To estimate an activation energy for desorption from the obtained desorption temperatures, frequently the Redhead formula²⁴ has been applied with a commonly used pre-exponential factor of $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$. While this frequency factor is appropriate for small molecules such as CO, distinctly larger values have been derived for the desorption of alkanes, alkanethiols, and various polyaromatic molecules where it can increase to 10^{16} – 10^{19} s^{-1} , depending on the size of the molecules.^{25–28} Therefore, we have used a pre-exponential factor of $\nu = 10^{17} \text{ s}^{-1}$ to estimate more realistic activation energies, ΔE_{des} , yielding values of 128 and 138 kJ/mol, respectively, for the two desorption processes.

Moreover, the intensity ratio of desorption peaks **I** and **II** was found to depend critically on the delay time τ after preparation. As displayed in Figure 2a–c, the ratio is almost inverted when retaining the saturated BT monolayer at room temperature in the UHV system for about 4 days before recording the TD spectrum. This finding is in line with the structural change observed in the LEED and STM data and indicates a thermally activated film transition that proceeds at room temperature.

(24) Readhead, P. A. *Vacuum* **1962**, 12, 203.

(25) Tait, S. L.; Dohnalek, Z.; Campbell, C. T.; Kay, B. D. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 234308.

(26) Stettner, J.; Winkler, A. *Langmuir* **2010**, 26, 9659.

(27) Zacharia, R.; Ulbricht, H.; Hertel, T. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 155406.

(28) Käfer, D.; Wöll, Ch.; Witte, G. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2009**, 95, 273.

To investigate the influence of substrate defects on the thermal stability of benzenethiolate, additional TD spectra were also recorded for a sputtered, nonannealed Cu(100) surface dosed with a saturated BT monolayer. Figure 2d shows the corresponding TD spectrum that was taken shortly after exposure. Compared to a BT film prepared on a smooth Cu(100) surface, the desorption peak of the sulfur-free fragment (denoted as Ia) (i.e., dissociative desorption) is shifted down to 335 K and that of the sulfur-containing fragment (IIa) (i.e., molecular desorption) is largely broadened and also extends to lower temperatures. This reduction of the desorption temperatures indicates that the thiol anchoring units adopt a different coordination on the rough copper surface. In the case of higher coordination (e.g., at the step edges), the S–Cu interaction becomes even stronger, hence causing further S–C bond weakening. In contrast, low-coordinated species (e.g., at adatoms) interact so weakly with the substrate that molecules desorb intact at lower temperatures, as depicted schematically in the inset of Figure 2d.

Because a dissociative desorption of BT causes an accumulation of sulfur at the copper surface upon heating (which is confirmed by the XPS data presented below), a modified surface interaction can be expected in the presence of such sulfide species. Therefore, additional TDS measurements were carried out for BT films prepared on a sulfur-coated Cu(100) surface to study the effect of coadsorbed sulfide species on the copper–thiolate bonding strength and the resulting desorption kinetics. For this purpose, first a saturated BT SAM was prepared and heated to 450 K in order to achieve a sulfide precoating before the surface was again exposed to 10 L of BT at room temperature. The corresponding TD spectrum (Figure 2e) again reveals two different desorption peaks (denoted as Ib and IIb) indicative of dissociative and intact desorption that appear at somewhat higher temperatures than for the freshly prepared saturated film. Apparently, the additional sulfide–thiolate interaction stabilizes the adsorption but without weakening the intramolecular S–C bond due to the strong Cu–S interaction, which was obtained for the defective surface. As for the aged film, the intensity of the sulfur-containing mass signal is more intense than that of the sulfur-free peak, which suggests that adsorption sites favoring dissociative desorption are mostly occupied by sulfur from the first desorption run.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). The above presented TDS data and time-dependent LEED pattern indicate the thermally induced decomposition of BT SAMs, which gradually proceeds at room temperature on a timescale of hours or even days. To identify the chemical species formed during partial desorption, high-resolution XPS measurements were carried out. Because time-dependent measurements with delay times of several days could not be realized at the synchrotron because of limited beam time, temperature-dependent measurements were performed instead. We note that besides accelerated aging, heating may also cause a structural reorganization of the film and/or the substrate surface.

Figure 3 shows a series of high-resolution S 2p and C 1s XP spectra of a saturated BT monolayer (prepared at room temperature) as a function of the subsequent annealing temperature. Each spectrum was recorded after the film had been briefly heated (heating rate > 2 K/s) to the given temperature. All binding energies are referenced to the Cu 3s peak (122.45 eV).²⁹

The sulfur region of the freshly prepared film reveals a well-resolved S 2p_{3/2}, 2p_{1/2} doublet with a 162.8 eV binding energy of the S 2p_{3/2} photoelectron peak, which is characteristic of the thiolate species.²⁰ With increasing temperature, a second doublet

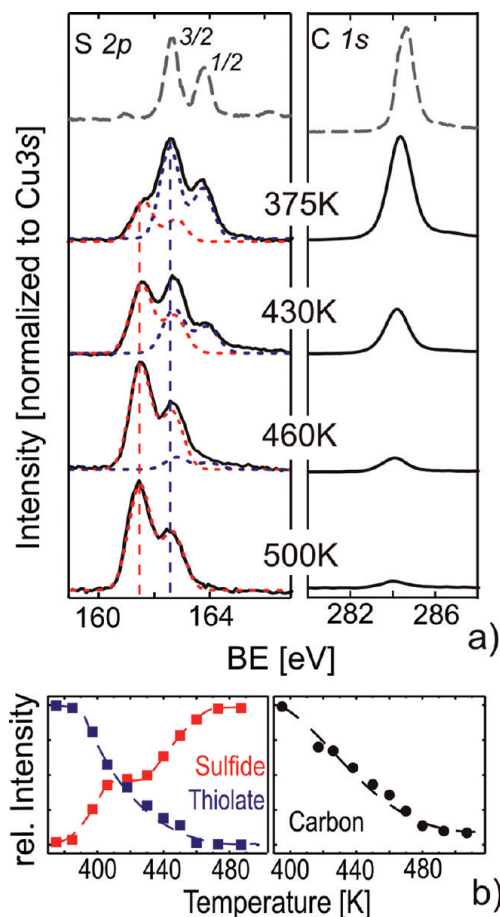


Figure 3. (a) Series of XP spectra of a BT SAM on Cu(100) recorded with an excitation energy of 500 eV as a function of the annealing temperature. The given temperatures are the final temperatures of flash heating. The dashed curves show the S 2p doublets' contribution to the thiolate (blue curve) and sulfide species (red curve) that appear upon the dissociative desorption of BT. The upper spectra (dashed gray line) are taken from Beccari et al.¹⁸ for comparison. The resulting temperature-dependent intensities of the different photoelectron signals are summarized in panel b.

with an S 2p_{3/2} binding energy of 161.3 eV appears that indicates the presence of copper sulfide. Unfortunately, the room-temperature spectra of this series are omitted because of technical problems encountered during data acquisition. Therefore, we added two corresponding spectra taken from a previous study by Beccari et al.¹⁸ for comparison (dashed gray curves in the upper panel of Figure 3a). Interestingly, they observed the first indication of sulfide formation directly after preparation.³⁰ The temperature dependence of the various photoelectron peak intensities that is summarized in Figure 3b reveals a rather continuous decrease for the thiolate species and the carbon signal while at the same time the sulfide intensity increases, thus reflecting the thermal desorption and dissociation. Accompanying LEED data reveal the disappearance of the $c(6 \times 2)$ pattern after heating to above 400 K whereas after further heating to above 500 K a complex LEED pattern (Supporting Information) that is attributed to a sulfur-driven surface reconstruction as described earlier occurs.³¹

(30) In that study, spectra were taken at cryogenic temperatures after slow deposition at room temperature so that the delay time after the first adsorption can be estimated to be 10 min or more.

(31) Colaizzi, M. L.; Chorkendorff, I. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 8798.

(29) Bird, R. J.; Swift, P. J. *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1980**, *21*, 227.

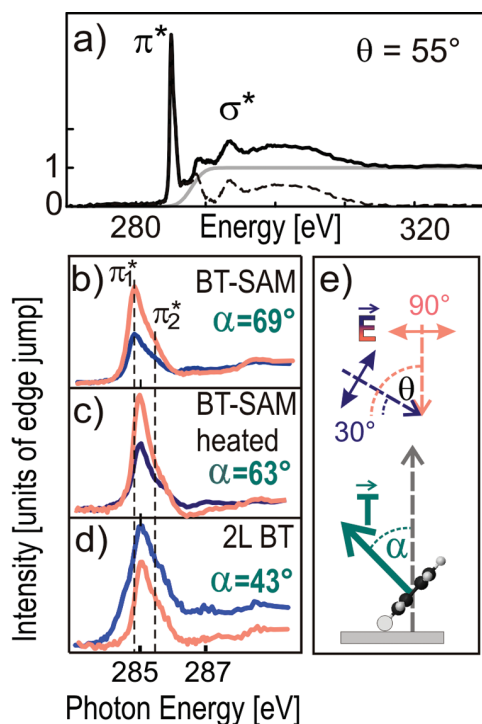


Figure 4. Series of normalized C 1s NEXAFS spectra of BT SAMs on Cu(100) recorded for different angles of incidence of the synchrotron light according to the experimental geometry shown in panel (e). Panel (a) shows a full spectrum recorded at an incident angle of 55° together with the subtracted carbon edge jump (gray) and the normalized spectrum before subtraction. (b–d) Angular dependence of the magnified π^* region for (b) a freshly prepared saturated BT film, (c) after heating to 430 K, and (d) for a dilute film after exposure to 2 L of BT.

Near-Edge X-ray Absorption Spectroscopy (NEXAFS).

The molecular orientation within the SAM is an important characteristic that is closely related to the structural and electronic properties of the film. On one hand, the molecular tilting controls the effective molecular surface area and thus the lateral packing density, and on the other hand, it is decisive for the adsorbate-induced work function change that largely depends on the normal component of the molecular dipole moment.³² Therefore, X-ray absorption measurements were carried out to obtain complementary information about the orientational ordering in BT films and possible orientational changes upon heating. A typical carbon-edge NEXAFS spectrum is shown in Figure 4a, which reveals a sharp resonance at around 285 eV due to the excitation of C 1s electrons into unoccupied π^* orbitals and rather broad resonances at higher energies that are attributed to excitation into σ^* orbitals. A more detailed analysis reveals a fine structure and splitting of the π^* resonance into subresonances at 285.0 and 285.6 eV as a result of the slightly different chemical coordination of the carbon atoms attached to the thiolate anchoring group. Additional weak resonances appear between 286.5 and 289.5 eV, which were also observed in a previous study by Beccari et al. and have been assigned to several overlapping π^* and σ^* resonances.¹⁸ NEXAFS spectra that were recorded for different orientations of the electrical field vector **E** of the incident synchrotron light relative to the surface normal (blue and red curves in Figure 4b–d)

reveal a pronounced intensity variation of the π^* resonances (linear dichroism), which indicates distinct orientational ordering within the SAM. The theoretical analysis shows that this intensity variation obtained for linearly polarized light with a polarization factor *P* for a substrate of 4-fold symmetry and vector-type π^* orbitals present in the aromatic ring system is given by

$$I_{\pi^*} \propto P \cos^2 \theta \left(\frac{3 \cos^2 \alpha}{2} - \frac{1}{2} \right) + \frac{\sin^2 \alpha}{2} \quad (1)$$

where α denotes the angle between the transition dipole moment **T** that is oriented normal to the phenyl ring plane and the surface normal as depicted in Figure 4e. The quantitative analysis of this dichroism obtained for different incident angles of $\theta = 30, 55, 70$, and 90° yields an average tilt angle of the aromatic moiety relative to the sample surface of $\alpha = 69 \pm 5^\circ$, which is in excellent agreement with the angle of $70 \pm 10^\circ$ reported previously by Beccari et al.¹⁸

Because heating the BT SAM causes a gradual degeneration and a partial desorption of molecules, NEXAFS measurements were also taken after heating the film briefly to 430 K. As shown in Figure 4c, almost the same dichroism was observed and the quantitative analysis yields an angle of $\alpha = 63 \pm 5^\circ$. After further flash heating to 460 K, the NEXAFS intensity was reduced because of an ongoing thermal desorption (spectrum not shown). However, the dichroism of the remaining molecules has not changed, thus indicating that they maintain their orientation. This behavior is distinctly different from the case of BT SAMs on Au(111) where heating causes a gradual desorption and the formation of dilute phases accompanied by a downward tilting of the phenyl rings.¹⁴

In contrast, a rather recumbent molecular orientation was reported for low-coverage phases of BT on Cu(100).¹⁰ Therefore, additional NEXAFS measurements were carried out for a dilute film prepared by dosing the copper surface with 2 L of BT to allow a comparison. As shown in Figure 4d, the NEXAFS spectra exhibit an inverted dichroism that yields a tilt angle of $\alpha = 43 \pm 5^\circ$. Moreover, the π^* resonances reveal a significant broadening that can be attributed to an additional interaction of the aromatic backbone and the substrate and corroborates the assumption of an initially formed low-density phase of rather low-lying BT molecules on Cu(100) as proposed by Di Castro et al.¹⁰

Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS). Finally, temperature-dependent UV photoelectron spectroscopy measurements were carried out to monitor possible changes in the electronic valence structure and the work function upon thermally induced desorption. Figure 5a displays the evolution of UP spectra of a saturated BT SAM as a function of the annealing temperature. For this purpose, a saturated BT SAM was prepared at room temperature and the sample was heated at a rate of about 0.5 K/s. After the sample reached the intended temperature, heating was switched off and the spectrum was acquired, followed by the next annealing step. The binding energies in all spectra are referenced to the Fermi level. To accentuate the position of the photoemission peaks of the SAM and to compensate for the emission of secondary electrons from the metal substrate, a cubic background has been subtracted. For comparison, additional UP spectra of clean Cu(100) and a multilayer of benzenethiol (taken from ref 10) are also shown in Figure 5a. The main features of the UP spectra of the BT film are two characteristic peaks at around 9–10 and 6–7 eV. These features as well as several less-intense spectral signatures have also been observed in a previous high-resolution UPS study by Di Castro et al.¹⁰ On the basis of a comparison with gas-phase UPS data, they concluded that the

(32) Alloway, D. M.; Hofmann, M.; Smith, D. L.; Gruhn, N. E.; Graham, A. L.; Colorado, R.; Wysocki, V. H.; Lee, T. R.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11690.

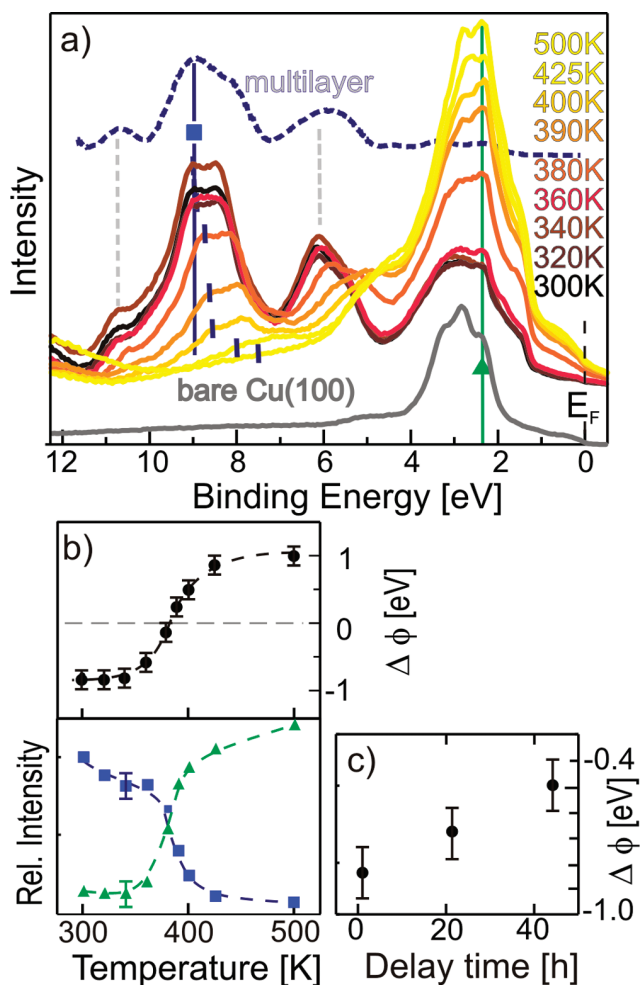


Figure 5. (a) Evolution of the UPS spectra of a BT SAM on Cu(100) as a function of the annealing temperature. For comparison, the UPS data of a clean Cu(100) surface and a benzenethiol multilayer film (taken from ref 10) are also shown. Panel b displays the intensity shift of two characteristic peaks around 9 eV that are related to the film (squares) and the Cu 3d peaks of the substrate (triangles), respectively, together with the shift of the work function (circles). Panel c shows the occurring work function shift as a function of the delay time after the preparation for a sample kept in UHV at RT.

lower-energy peak comprises major sulfur contributions, hence being affected by the molecule–metal bond. In contrast, the feature at around 9 to 10 eV was solely related to the aromatic ring.

Heating of the BT SAM leads to a reduction and a shift toward lower binding energies of the BT-related features as well as a simultaneous increase in the photoelectron emission from the Cu 3d band at around 3 eV as a result of decreasing attenuation, hence reflecting a thinning of the BT film upon thermal desorption. Because of the sulfur contributions to the lower-energy peak, its apparent shift actually might be caused by the disappearance of a thiolate-related peak and the simultaneous appearance of a sulfide-related peak occurring upon dissociative desorption (cf. Figure 3). On the contrary, the shift of the benzene-related peak ($\Delta E_B = -0.8$ eV) can be attributed either to a change in the mutual intermolecular interaction (upon transition from dense to loose packing) or to a downward tilting and thus an increasing interaction of the aromatic π system with the metal substrate. In a previous study, the evolution of BT films on Cu(100) with increasing coverage was monitored by means of UPS. A distinct

photoemission signal at around 9 to 10 eV was observed only for exposures larger than 3 L, which is accompanied by a transition from a loosely packed superstructure of recumbent molecules toward a saturated monolayer of upright oriented molecules.¹⁰ However, because no peak shift was observed with increasing coverage and heating causes a statistical but uniform dilution (cf. Figure 1h) without any downward tilting of the remaining molecules (cf. Figure 4c), we attribute the shift to decreasing intermolecular interaction rather than substrate interaction.

Accompanied by the thermally induced degradation of the BT film, the work function changes. Although the work function of the bare Cu(100) surface is changed by $\Delta\phi = -0.9 \pm 0.1$ eV for a freshly prepared saturated BT SAM, it again increases during heating, eventually reaching a value of $\Delta\phi = +1.0 \pm 0.1$ eV for the remaining sulfide overlayer. This shift is in close agreement with previous experiments by Di Castro et al., who observed a decreasing work function with increasing BT exposure, finally reaching a constant shift of $\Delta\phi = -0.87 \pm 0.02$ eV at about 12 L.¹⁰ However, an increased work function has been reported for a Cu(100)- $p(2 \times 2)$ S surface ($\Delta\phi = +0.95$ eV).³³

Finally, we note that time-dependent changes that were seen in the STM, LEED, and TDS data were also observed in time-dependent UPS measurements. As shown in Figure 5c, the work function changes by 0.4 eV within 2 days when keeping a saturated BT SAM at room temperature in the UHV system.

Discussion

In the present study, various complementary techniques have been combined to derive a comprehensive picture of the microstructure and temporal as well as thermal stability of BT SAMs on Cu(100). Exposing a Cu(100) surface at room temperature to about 10 L of BT results in the instant formation of a saturated BT monolayer that exhibits a well-ordered $c(6 \times 2)$ structure. In this layer, the molecules are oriented upright and adopt an average tilt angle of the phenyl rings of 69° with respect to the surface plane. In contrast, on gold substrates the formation of ordered SAMs by vapor deposition was observed only after large exposure ($> 50,000$ L) and some waiting time, thus indicating slow thiolate formation and an ordering mechanism.

Corresponding TD spectra reveal two distinct desorption peaks. At about 370 K, only the desorption of the sulfur-free C_6H_5 fragment was observed whereas at somewhat higher temperature (around 390 K) the desorption of intact molecules could also be detected. Because the metal–thiol interaction of covalently bonded organothiol SAMs competes with the intramolecular S–R interaction, a strong copper–thiolate interaction leads to a weakening and eventually may cause a cleavage of the S–C bond. Hence, the appearance of two desorption channels (dissociative vs nondissociative) indicates the presence of various adsorption sites with different local coordination. This demonstrates in particular that the $c(6 \times 2)$ structure is not primitive but contains (at least) two molecules with different adsorption sites. The highest coordination and hence the strongest sulfur–metal interaction is expected for adsorption at four-fold hollow sites on Cu(100). Therefore, we assume that such hollow sites will be favorably occupied, leading to a dissociative desorption upon heating. In contrast, if the sulfur anchoring unit couples to the substrate at a lower-coordinated site (e.g., on top or near a bridge), then the resulting metal–thiol interaction becomes weaker than the S–C bond, thus enabling an intact desorption of BT even at higher temperatures.

(33) Leschik, G.; Courths, R.; Wern, H. *Surf. Sci.* **1993**, 294, 355.

In a previous study, Kanjilal et al. also investigated the thermal stability of BT films on Cu(100) and observed only one rather broad desorption peak at 472 K in their TD spectra.¹¹ When comparing this peak position with the presently obtained TDS data (cf. Figure 2), one has to consider that the apparent peak position for first-order desorption kinetics depends on the heating rate. Because Kanjilal et al. used a slow heating rate of 0.05 K/s, the desorption peak should appear at lower temperatures than in the case of the presently used heating rate of 0.5 K/s and thus is a distinct variance to our measurements. In this connection, we note that they recorded the mass signal at $m/z = 78$ amu (C_6H_6) whereas in the present study we have monitored the phenyl fragment at $m/z = 77$ amu (C_6H_5), which provides a decisive fingerprint for dissociative desorption.

Considering the occupation of different adsorption sites by assuming (at least) two molecules per unit cell of the $c(6 \times 2)$ saturation structure yields a molecular area of 19.5 \AA^2 . This value concurs favorably with a front face area of upright-standing molecules of 19.4 \AA^2 as estimated from the van der Waals dimensions of the benzene backbone (width, 5.98 \AA ; thickness, 3.25 \AA).¹⁴ Note that the projected surface area becomes somewhat larger because of the tilted geometry but also enables the overlapping of neighboring molecules. Comparing this required space with the packing of benzene in the crystalline phase that yields a projected area of 25 \AA^2 for the densely packed (001) planes indicates the close packing of BT within the SAM caused by the large binding energy of copper thiolate. A $c(6 \times 2)$ saturation structure of BT SAMs on Cu(100) was also observed in previous LEED measurements by Di Castro et al.¹⁰ Moreover, corresponding sulfur K-edge NEXAFS and NIXSW data indicate that the sulfur headgroups occupy 4-fold-coordinated hollow sites, and the substrate reveals a slight outward relaxation. On the basis of this data, Allegritti et al. concluded that the saturation structure actually consists of a locally ordered $c(2 \times 2)$ structure whereas a periodic rumpling of the outermost copper layer introduces an additional corrugation leading to a $c(6 \times 2)$ structure whose unit cell contains three molecules.¹⁷ This packing motive yields, however, a molecular surface area of 13 \AA^2 that is distinctly smaller than the van der Waals surface area of upright-standing molecules. Therefore, such a molecular packing appears to be unrealistic, thus challenging the previously proposed structural model.

Interestingly, the saturated BT SAM reveals a temporal evolution and transforms into a $p(2 \times 2)$ phase within 3–5 days when keeping the sample at room temperature under UHV conditions. Accompanying STM data exhibit the presence of characteristic trenches in the relaxed film that indicate a reduced molecular density. Such a temporal thinning of the SAM is further corroborated by TDS data that were recorded for different waiting times after film preparation. With increasing delay time, the signal of dissociative desorbing BT molecules (that are most firmly bonded to the copper substrate) decreases, hence reflecting a depopulation of this species. Apparently, this structural transition is a thermally activated process yielding rather low rates at room temperature but can be accelerated by heating the sample as demonstrated by temperature-dependent XPS measurements (cf. Figure 3). These data not only show the formation of sulfide due to the dissociative desorption of BT but also exhibit an increasing sulfide signal and a concurrently decreasing thiolate signal over a large range of temperature, which indicates the coexistence of both species over a wide temperature range.

On the basis of the present data we propose a structural model of BT SAMs on Cu(100) that is depicted in Figure 6. Starting from the densely packed $c(6 \times 2)$ saturation phase, the film is diluted by partial dissociation, yielding a coexistence of thiolate

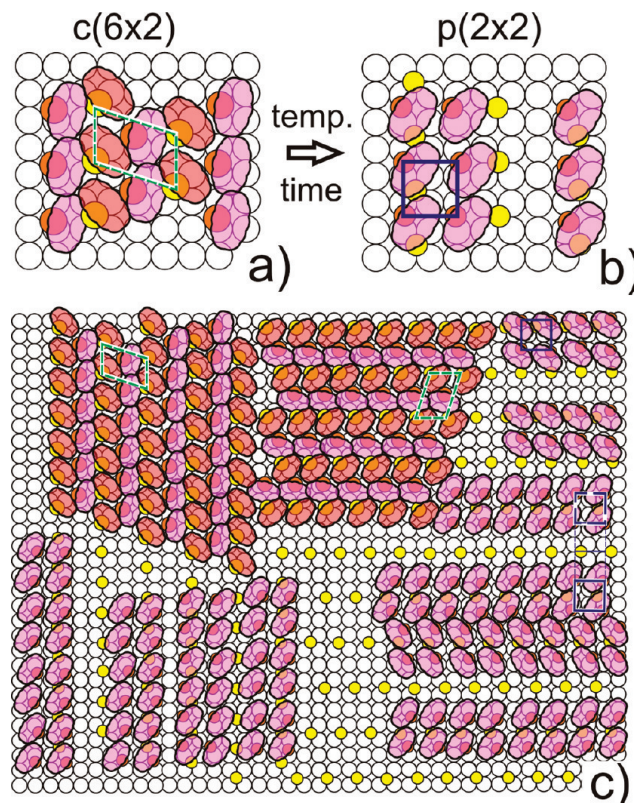


Figure 6. Hard sphere model of (a) the $c(6 \times 2)$ saturation structure of BT SAMs on Cu(100) that transforms with time or upon heating into (b) a locally ordered $p(2 \times 2)$ phase. As the transition proceeds over a large temperature range, the relaxed films reveal the coexistence of both phases as depicted in panel c.

and sulfide that adopts a $p(2 \times 2)$ phase. To fit the remaining sulfide species, we propose a lattice gas-type ordering with a local $p(2 \times 2)$ structure that yields characteristic trenches at positions where the sulfide rows hamper a dense packing of thiolate regions as observed in the STM data. We note further that this simple model does not account for any surface reconstruction or rumpling but our LEED pattern (Supporting Information) indicates that heating above 400–450 K causes a sulfur-induced reconstruction of the copper surface that is in line with previous studies on the adsorption of sulfur on copper surfaces.³¹

In a previous study, the evolution of BT SAMs was also investigated as a function of the coverage, and a transition from an initially formed dilute $c(4 \times 4)$ phase to the saturation phase was observed.¹⁰ Present NEXAFS data showed further that molecules comprise a recumbent molecular orientation of the initial phase while they are uprightly oriented in the saturated film. Interestingly, the latter orientation is maintained upon thermally induced thinning of the film, hence indicating the nonreversibility of film formation with decreasing coverage. This behavior is different from the case of BT SAMs on Au(111), where increasing temperature causes a partial desorption and a continuous downward tilting of the remaining molecules.¹⁴ Because sulfide species reveal a large electron affinity (as indicated by an increase in the work function compared to that of the bare copper surface), the retained upright orientation might be attributed to a repulsive interaction between sulfide and the electron-rich aromatic ring.

The presently observed instability of BT SAMs on Cu(100) also severely affects the resulting electronic interface properties. As

demonstrated by temperature-dependent UPS measurements, the work function change of the surface sensitively depends on the actual amount of thiolate and sulfide present on the surface, yielding values of between -0.9 and $+1.0$ eV for the saturated film and the sulfide overlayer, respectively. Even if the surface is not heated but only kept at room temperature, the thermal energy is sufficient to cause slow degradation and structural changes with time. This is strikingly demonstrated by the fact that a saturated BT SAM reduces the work function of the clean Cu(100) surface by -0.9 eV whereas 2 days later this shift has decreased to only -0.5 eV.

Conclusions

Highly ordered BT SAMs can be prepared on Cu(100) by vapor-phase deposition exhibiting a $c(6 \times 2)$ saturation structure. At room temperature, these films are, however, thermally metastable and reveal a partial dissociation on a timescale of several days, leading to the coexistence of thiolate and sulfide. This

finding parallels the scenario observed for alkanethiolate SAMs prepared on various copper surfaces,^{19,20} hence demonstrating that the partial decomposition of covalently bonded organothiols appears to be a general phenomenon on more reactive metal surfaces, which emphasizes the exceptional position of gold for the formation, structure, and stability of organothiol SAMs. This peculiarity has to be taken into consideration when analyzing the microstructure of such films and using them to control chemical or electronic interface properties of metal surfaces.

Acknowledgment. We are grateful to Prof. Ch. Wöll for enabling the UPS measurements at Ruhr-University Bochum. The NEXAFS measurements have been supported by the German BMBF through grant 05ES3XBA/5.

Supporting Information Available: Additional LEED data for heated films. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Supporting Information

Temporal Evolution of Benzenethiolate-SAMs on Cu(100)

Christian Schmidt, Jan Götzen, and Gregor Witte

Molecular Solids, Department of Physics, Philipps-University Marburg, Germany

E-mail: gregor.witte@physik.uni-marburg.de

Phone: +49 (0)6421 28-21384. Fax: +49 (0)6421 28-24218

LEED data for heated films. Additional LEED data was recorded for saturated BT-Cu(100) films where the TDS heating ramp was interrupted at 350K (Fig.S1), 430K (Fig.S2) and 500K (Fig.S3). The initial $c(6\times 2)$ -structure undergoes several phase changes during desorption and partial decomposition. The incident electron energies were 84 eV, 84 eV and 88 eV. This data underlines that notwithstanding the strict periodicity of single stages a broad spectrum of co-adsorption structures exists over a wide temperature range. The (1×1) unit cell of the Cu(100) substrate is indicated by the red square.

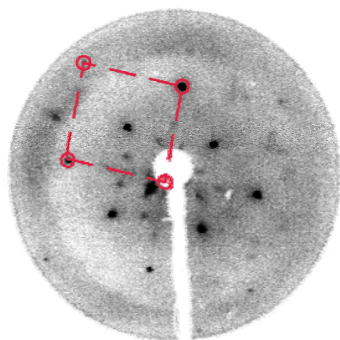


Figure S1: BT-SAM heated to 350K ($E_i = 84\text{eV}$).

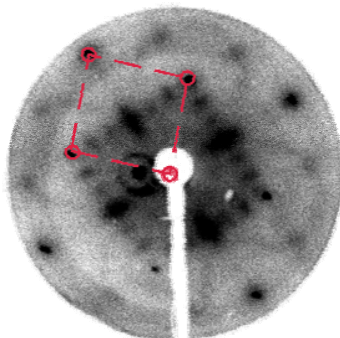


Figure S2: BT-SAM heated to 430K ($E_i = 84\text{eV}$).

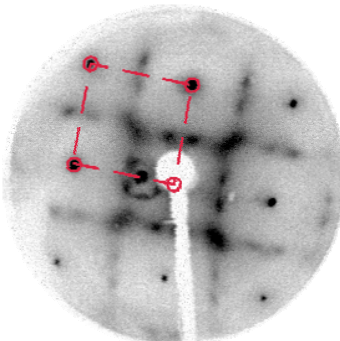


Figure S3: BT-SAM heated to 500K ($E_i = 88\text{eV}$).

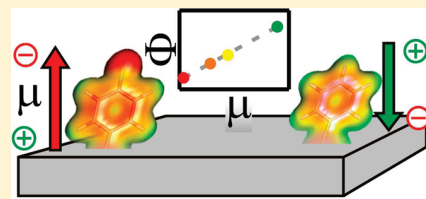
Tailoring the Cu(100) Work Function by Substituted Benzenethiolate Self-Assembled Monolayers

Christian Schmidt,[†] Alexander Witt,[‡] and Gregor Witte^{*,†}

[†]Molecular Solids, Department of Physics, Philipps-University, Marburg, Germany

[‡]Theoretical Chemistry, Department of Chemistry and Biochemistry, Ruhr-University, Bochum, Germany

ABSTRACT: The structure and electronic interface properties of five differently substituted benzenethiol based self-assembled monolayers (SAMs) on Cu(100) have been studied by means of low energy electron diffraction, thermal desorption spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS), and UV photoelectron spectroscopy. Because highly ordered SAMs are formed of which lateral density had been precisely determined, effective molecular dipole moments were derived from the measured work function shifts. These values are compared with gas phase dipole moments computed by quantum chemical calculations for the individual thiol molecules considering the molecular orientation determined from NEXAFS data. Furthermore, this comparison yields clear evidence for a coverage dependent depolarization effect of the adsorbed molecules within the SAMs.



INTRODUCTION

Self-assembled monolayers (SAMs) of organic molecules have attracted significant interest in the field of organic electronics because of their ability to change interfacial electronic properties, for instance, the work function of metal electrodes.^{1–4} In that way, the energy level alignment between molecular orbitals involved in the charge-carrier transport within organic semiconductors (OSC) and the Fermi level of metal electrodes can be tuned. This allows a reduction of the barrier for charge-carrier injection from the electrode into the semiconductor and thus enhances the performance of organic electronic devices.^{5–15} In addition, it was found that devices with SAM-treated electrodes also reveal an improved quality of the OSC films^{6,7,16} since dewetting, which frequently occurs upon OSC deposition onto bare metal surfaces, is suppressed and yields extended crystalline domains¹⁶ with a uniform molecular orientation of the conjugated OSC.

In pioneering work, Armstrong and co-workers have demonstrated that SAMs of (partly) fluorinated alkanethiols allow one to tailor the work function of gold surfaces over a wide range.^{3,17} However, the large band gap of such aliphatic SAMs hampers an efficient charge transport across these films which yields rather poor device properties⁷ and instead favors the use of aromatic SAMs with sufficient conductivity as contact primers. While having a much smaller band gap, fully π -conjugated SAMs, like anthracenethiols,¹⁸ on the other hand are difficult to process because of their low solubility. Therefore, oligo-phenylenethiols and their derivatives appear to be manageable molecules and especially substituted benzenethiols have been used to modify electronic properties of metal surfaces.^{6,19–21}

Contrary to their electronic properties the microstructure of such films is, however, in many cases not well-known, not least because polycrystalline substrates were used. Previous STM studies have shown that in contrast to alkanethiols benzenethiolate-SAMs on Au(111) form rather loosely packed films with

inclined molecules²² of which actual structure also depends sensitively on the actual preparation conditions, for instance, the temperature upon immersion.²³ Moreover, quite different monolayer structures were found for fluorinated benzenethiols^{24,25} thus indicating a complex interrelation between the molecular modifications and the resulting film structure. This renders a microscopic comparison of the electronic surface properties induced by the various films nearly impossible.

In previous works, detailed quantum mechanical calculations have been carried out to conceptually model the influence of different molecular units and functional groups of the SAMs on the resulting electronic properties of the interface.^{2,26,27} A direct comparison to experimental data is, however, in many cases not possible because of the lack of precise microstructural information of such films, that is, lateral packing and molecular orientation. So far only very few studies are available where a precise structural analysis of the SAMs was carried out together with their electronic characterization.^{28,29} In this respect, benzenethiolate SAMs on Cu(100) are of particular interest because they form long-range ordered films exhibiting a $c(6 \times 2)$ structure on this highly symmetric surface^{30,31} thus making them interesting model systems for a microscopic analysis. In a recent study, we have furthermore demonstrated that such films possess only a limited temporal stability and transform at room temperature upon partial dissociation into a coexisting $p(2 \times 2)$ sulfide phase on a time scale of several days,³¹ which requires some caution.

Here, we have broadened our previous study and systematically investigated structural and electronic properties of SAMs

Special Issue: J. Peter Toennies Festschrift

Received: January 12, 2011

Revised: February 23, 2011

Published: March 17, 2011

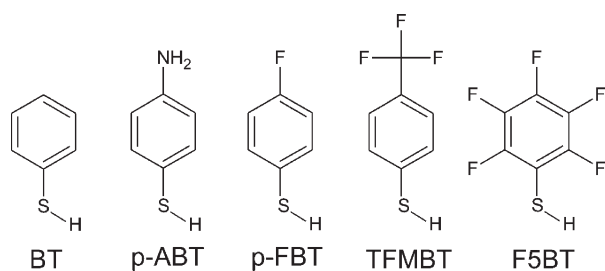


Figure 1. Scheme of the various organothiols used in this study for the preparation of SAMs on Cu(100): benzenethiol (BT), para-aminobenzenethiol (p-ABT), para-fluorobenzenethiol (p-FBT), para-trifluoromethylbenzenethiol (TFMBT), pentafluorobenzenethiol (F5BT).

on Cu(100) formed by differently functionalized benzenethiols that are summarized in Figure 1. By combining electron diffraction (LEED), X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS), and thermal desorption spectroscopy (TDS), at first the geometrical film structure (unit cell, molecular orientation, and diversity of adsorption sites) was precisely analyzed while in a next step UV-photoelectron spectroscopy (UPS) was employed to characterize the electronic properties of the films and the work function change. Knowing the lateral packing density of the various SAMs allows in particular the derivation of effective (microscopic) dipole moments per adsorbed thiolate molecule from the (macroscopic) work function change that are further compared with dipole moments calculated for the individual molecules.

METHODOLOGY

Experimental Details. Sample preparations and all measurements reported in this study were performed under UHV conditions to avoid any substrate oxidation. In all instruments Cu(100) single crystal substrates were used that were cleaned in situ prior to each film preparation by repeated cycles of Ar⁺ sputtering (800 eV) and subsequent annealing at 900 K until no traces of impurities were found in the X-ray photoelectron spectra and a distinct (1 × 1) LEED pattern of the substrate was obtained. Films of the various organothiols BT, p-FBT, TFMBT, F5BT, and p-ABT (abcr GmbH), which had been thoroughly purified by freeze–pump–thaw cycles, were prepared by dosing the vapor pressure of the liquid thiols from a glass reservoir through a leak valve.

Electron diffraction patterns were recorded with a microchannelplate LEED system (OCI), which allows measurements with incident electron fluxes below 150 pA/mm² so that beam damages can be safely excluded. Moreover, to reduce the Debye–Waller attenuation of diffraction peaks the LEED data were recorded at sample temperatures below 150 K. A quadrupole mass spectrometer (Balzers QMA 200) with a Feulner cup positioned close to the sample surface was used to acquire thermal desorption spectra (TDS) during a computer-controlled linear heating ramp of $\beta = 0.5$ K/s. The temperature was measured by a thermocouple attached directly to the sample surface. The electronic valence structure of the films and the work function change of the substrate were characterized by means of UV photoelectron spectroscopy using a discharge He–I vacuum UV light source (21.22 eV) and a hemispherical electron energy analyzer (Leybold EA200). All UP spectra were recorded at normal emission with an acceptance angle of 10°, while the sample was held at −9 V bias to increase the

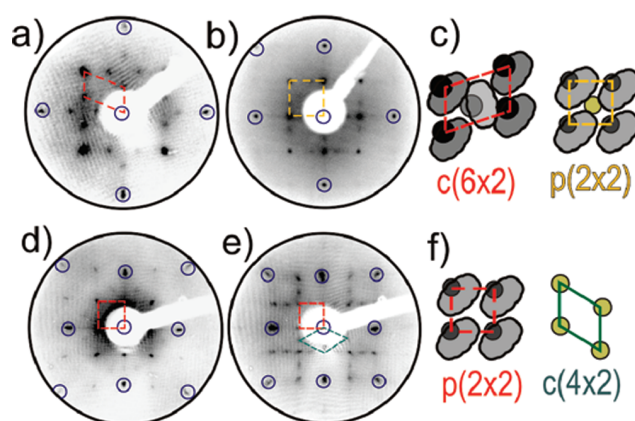


Figure 2. Electron diffraction data of differently substituted benzenethiolate monolayers on Cu(100). (a) LEED pattern of a saturated p-FBT monolayer (electron energy 106 eV) revealing a $c(6 \times 2)$ phase that was also obtained for BT- and TFMBT-SAMs. With time, such densely packed films, however, partially degrade and yield (b) a superimposed $p(2 \times 2)$ phase in case of BT that had previously been studied in detail.³¹ Corresponding models of the lateral molecular packing are depicted in (c). By contrast the saturated F5BT-monolayer adopts (d) a $p(2 \times 2)$ structure ($E = 138$ eV) that decays rapidly with time yielding a superimposed $c(4 \times 2)$ phase in the corresponding LEED pattern (e), whose unit cells are shown in (f). The blue circles in all LEED patterns denote the position of the substrate related diffraction spots.

photoelectron kinetic energy and enhance the secondary electron cut off. The NEXAFS measurements were performed at the dipole beamline HE-SGM of the synchrotron storage ring BESSY II in Berlin providing linear polarized synchrotron light with a polarization factor of 85% and an energy resolution of about 300 meV at the carbon K-edge. All NEXAFS spectra were recorded in “partial electron yield” mode using a channel plate detector with a retarding field of −150 V. The NEXAFS raw data have been normalized in a multistep procedure by considering transmission of the bare substrate and the incident photon flux (for details see ref 32).

Computational Details. The molecular dipole moments of the various organothiols were computed by performing wave function-based calculations using RIMP2 (resolution of identity Møller–Plesset second-order perturbation theory) as implemented in the Turbomole program package³³ together with the frozen-core approximation. The density functional theory (DFT) computations were also carried out by means of Turbomole using the B3LYP^{34–37} hybrid functional. In all cases, the geometries of the benzenethiol derivatives were optimized using an augmented correlation-consistent basis set, aug-cc-pVQZ, of Dunning³⁸ to obtain reliable structures and dipole moments. These optimized structures were used to compute the electrostatic potential and the electronic density using DFT with the B3LYP functional and the aug-cc-pVTZ basis set. The latter computations were performed with Gaussian.³⁹

RESULTS

A. Low Energy Electron Diffraction (LEED). The structure and stability of BT-SAMs on Cu(100) have been comprehensively studied in previous works. Using LEED and STM it was found that the saturated monolayer adopts a well-ordered $c(6 \times 2)$ structure that contains 2 molecules per unit cell and thus form

a densely packed layer.³¹ To characterize the influence of chemical modifications of benzenethiol on the resulting film ordering, at first the monolayer structure of the various substituted benzenethiolates were characterized by LEED.

After exposing a Cu(100) surface to 20 L p-FBT at room temperature, a distinct $c(6 \times 2)$ LEED pattern was observed that is depicted in Figure 2a). Since no other phase was obtained upon further increasing exposure even after more than 200 L it is considered as the saturated monolayer which resembles the structure of observed for BT-SAMs.^{30,31}

For the adsorption of BT on Cu(100), an ordered low coverage phase also has been reported,³⁰ therefore typical exposures of 50–100 L were used throughout this study to warrant the preparation of saturated monolayers. Our previous study showed further that the saturated BT-monolayer partially degrades on a time scale of days and forms a coexisting $p(2 \times 2)$ phase (of which LEED pattern is shown in Figure 2b). To strictly avoid such additional complications due to temporal changes of the film structure, all present measurements were carried out on films within 1 h after preparation and the preservation of their structure was explicitly verified after the UPS measurements.

The same $c(6 \times 2)$ structure was also found for a saturated TFMBT monolayer, while after adsorption of p-ABT only a diffuse LEED pattern with blurred substrate spots was observed, which indicates the presence of a rather disordered layer. By contrast, a different structure was observed for a saturated FSBT-monolayer that exhibits a sharp $p(2 \times 2)$ pattern depicted in Figure 2d. According to the van der Waals box dimensions (98.5% electron density), upright oriented fluorinated benzene requires a molecular surface area (MSA) of about 21 \AA^2 hence indicating that the $p(2 \times 2)$ unit cell ($A = 26 \text{ \AA}^2$) cannot contain a second FSBT molecule, which is further corroborated by the TDS data presented below. Compared to the $c(6 \times 2)$ unit cell of BT-SAMs, which contains two molecules ($\text{MSA} = 19.5 \text{ \AA}^2$), the FSBT-SAM is therefore less densely packed.

Because we have noticed pronounced differences regarding the stability of FSBT-films compared to the other SAMs, their temporal evolution also was studied exemplarily. Keeping a saturated FSBT-monolayer at room temperature causes a considerable structural change already within 12 h and yields a LEED pattern (see Figure 2e) which shows a coexistence of $c(4 \times 2)$ and $p(2 \times 2)$ phases. Corresponding TDS data (presented below) demonstrate further that this phase essentially represents a sulfide superstructure while the aromatic backbones of the thiolates have desorbed.

B. Near-Edge X-ray Absorption Spectroscopy (NEXAFS).

To complement the structural analysis and to characterize the orientational ordering adopted by the differently functionalized benzenethiolates in saturated monolayers, carbon edge X-ray absorption spectra were recorded. The knowledge of the molecular tilt angle relative to the surface normal is of particular interest with regard to electronic interface properties as the normal component of the molecular dipole moment is decisive for the adsorbate induced work function change.³

As shown in earlier studies^{22,31,40} the C1s NEXAFS spectra of BT-SAMs reveal a distinct π^* resonance around 285 eV and a rather broad σ^* resonance at about 293.5 eV (denoted as peak 12 in Figure 3a). Additional weak resonances appear between 286.5 and 289.5 eV (peaks 3 and 8), which were previously assigned to several overlapping π^* and σ^* resonances.⁴⁰ A more detailed analysis reveals further that the intense π^* resonance actually consists of two subresonances (peaks 1 and 2) at 285.0 and 285.6 eV,

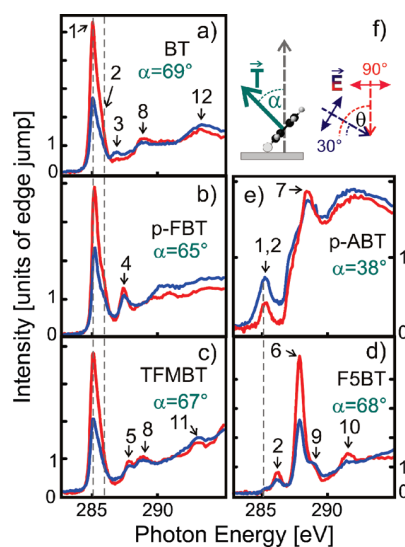


Figure 3. (a–e) Series of C1s NEXAFS spectra of the various BT-SAMs on Cu(100) recorded for different angles of incidence of the field vector E relative to the surface plane, θ , according to the experimental geometry depicted in panel (f). For reason of clarity only spectra taken at grazing incidence ($\theta = 30^\circ$, blue curve) and normal incidence ($\theta = 90^\circ$, red curve) are shown. From the angular dependency of the π^* resonances the orientation of the phenyl ring relative to the surface normal, α , has been determined.

respectively. The second resonance is due to a slightly different chemical coordination of the carbon atom attached to the thiolate anchoring unit which lifts the degeneracy of π^* resonances of the phenyl ring. The effect of chemical functionalization on the electronic properties is further demonstrated by the appearance of characteristic signatures in the NEXAFS spectra of the substituted BT-SAMs which are summarized in Figure 3. Correlating these features with the composition of the different organothiolates allows in particular to identify the character and origin of individual resonances.

As shown by the NEXAFS-spectra of FSBT, fluorination directly affects the aromatic ring system and shifts the main π^* resonance (peak 6 in Figure 3d) to an energy of about 288 eV. A very similar resonance energy was reported for perfluorinated benzene⁴¹ that corroborates our assignment. A comparison with the chemical shift of the C1s binding energy upon fluorination ($\Delta E = 4.3 \text{ eV}$)⁴² indicates that the shift occurring in the NEXAFS resonance ($\Delta E = 2.8 \text{ eV}$) is mainly due to initial state effects while also final state effects contribute to some extent. The remaining peak 2 can be attributed to a π^* resonance due to the carbon atom attached to the thiolate anchor of which energy is only slightly shifted compared to nonfluorinated BT (peak 2).

A rather similar energetic shift is also induced by fluorination in para position of the phenyl ring leading to an appearance of a π^* subresonance (peak 4 in Figure 3b) at 287.4 eV also found for para fluorinated phenol.⁴³ By contrast, the amino and the fluorinated alkyl groups have no noticeable effect on the aromatic ring system and the C1s π^* resonances remain unchanged. In the latter case, a small additional resonance (peak 5) at 288 eV is observed that may be attributed to an excitation from the CF₃ group into π^* orbitals. For TFMBT also the σ^* resonances are affected leading to additional resonances at 293 eV (peak 11) originating from C–F bonds that were also observed for fluorinated alkanethiols.^{44,45} The individual resonances that have

Table 1. Assignment of Observed Carbon Edge NEXAFS Resonances of the Differently Substituted Benzenethiolate-SAMs

resonance	energy [eV]	character
1	285.1	π^* C–C(H)
2	285.6 (286.1 ^a)	π^* C–C(S)
3	286.8	σ^* C–S
4	287.4	π^* C–C(F)
5	287.9	π^* C–C(F ₃)
6	287.8	π^* C–C(F)
7	288.5	π^* C–N
8	288.8	π^* C–C + σ^* C–H
9	288.9	σ^* C–F
10	291.4	π^* C–C(F)
11	293.2	σ^* C–F
12	293.4	σ^* C–C

^a In the case of F5BT.

been observed in the present study are summarized in Table 1. Furthermore, the polarization dependency of the π^* resonance intensity, I_{π^*} , can be used to characterize the molecular orientation within the films since I_{π^*} depends on the orientation of the electrical field vector **E** of the incident synchrotron light relative to the molecular transition dipole moment **T** according to $I_{\pi^*} \propto |\mathbf{E} \cdot \mathbf{T}|^2$. For π^* excitations, **T** is oriented normal to the ring plane of the aromatic moieties hence enabling a determination of their orientation relative to the sample normal from angular dependent NEXAFS measurements taken at different angles of incidence, θ . For vector-type π^* orbitals existing for the aromatic phenyl systems, a surface of 4-fold symmetry and linear polarized light of a polarization factor, *P*, the intensity variation (linear dichroism) can be expressed as⁴⁶

$$I_{\pi^*} \propto P \cos^2 \theta \left(\frac{3 \cos^2 \alpha}{2} - \frac{1}{2} \right) + \frac{\sin^2 \alpha}{2} \quad (1)$$

From a quantitative analysis of the dichroism of the main π^* resonance (peak 1 or 6) obtained for different incident angles at $\theta = 30, 55, 70$, and 90° average tilt angles of the aromatic moiety relative to the sample surface, α , between $65^\circ \pm 5^\circ$ and $69^\circ \pm 5^\circ$ have been determined for monolayers of BT, p-FBT, TFMBT and F5BT. Only for the p-ABT layer, a reversed dichroism is observed that yields a smaller tilt angle of $\alpha = 38^\circ \pm 5^\circ$. As a consequence of this downward tilting, an additional electronic interaction between the aromatic backbone and the substrate is enabled that explains the small but distinct broadening of the π^* resonances. This reveals a rather different behavior for p-ABT films compared to the other studied SAMs, where molecules are more upright oriented.

C. Thermal Desorption Spectroscopy (TDS). The thermal stability of BT-SAMs on Cu(100) had been studied previously in detail and two different desorption channels were identified.³¹ At about 370 K, the aromatic backbones desorb dissociatively leaving behind a sulfide adlayer, while at somewhat higher temperatures of about 400 K BT molecules desorb intact. The thermal stability is determined by an interplay between the intramolecular S–C interaction and the substrate interaction of the thiolate anchoring unit. Since this interaction depends on the local coordination, the appearance of different desorption temperatures indicates in particular the presence of various

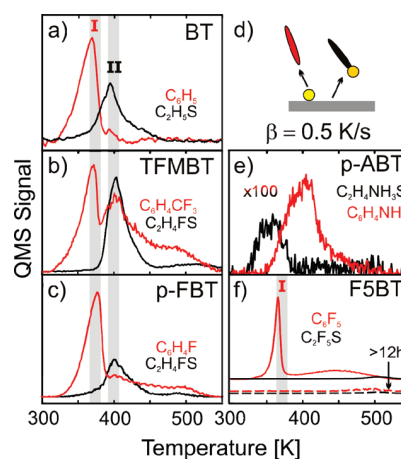


Figure 4. Thermal desorption spectra recorded for monolayer films of (a) BT, (b) TFMBT, (c) p-FBT, (e) p-ABT, and (f) F5BT adsorbed on Cu(100). For all molecules, the masses of a sulfur-free fragment (red curve) and a sulfur-containing fragment (black curve) were acquired that can be related to dissociative and intact desorption as depicted schematically in panel (d). The dashed spectra in panel (f) were recorded after keeping a saturated F5BT film 12 h at room temperature in UHV. After this delay time, no carbon containing fragment could be detected.

unequal adsorption sites. Adsorption on highly coordinated adsorption sites favors a dissociation while an intact desorption occurs at higher temperatures despite a weaker substrate interaction. To compare the thermal stability of SAMs of the various thiolates and to obtain information on their substrate anchoring, thermal desorption spectra were recorded for all substituted BT, which are summarized in Figure 4.

TD spectra obtained for TFMBT- and p-FBT-SAMs (Figure 4b,c) are very similar to those measured for BT. An intense desorption peak (denoted as I) occurs around 370 K at the mass of sulfur-free aromatic backbone fragments reflecting a dissociative desorption, while a second desorption peak at the mass of sulfur-containing fragments appears at about 400 K (denoted as II). We note that the high fragmentation probability hampered a direct detection of the molecular ion but the simultaneous appearance of a sulfur-containing fragment and a mass signal of the entire backbone clearly indicates an intact desorption. Compared to the case of BT the desorption signal at the mass of the backbones of TFMBT and p-FBT reveal a lagging peak intensity extending up to 500 K that is attributed to adsorption at defects of the surface, as shown for intentionally defected surfaces in ref 31.

By contrast, distinctly weaker mass signals (at least a factor of 100) were observed in the TD spectra that were recorded after exposing the Cu(100) surface to more than 200 L p-ABT. Two rather broad desorption peaks were found. One appearing around 350 K for a sulfur-containing fragment and another one around 400 K for the aromatic backbone ($C_6H_4NH_2$) as shown in Figure 4e. Together with the absence of an ordered LEED pattern and the downward tilting found in the NEXAFS data the weak mass signals reflects a largely reduced sticking probability and a poor ordering of p-ABT films.

On the contrary, the TD spectra of F5BT-SAMs reveal only one distinct desorption peak at 365 K appearing at the mass of the sulfur-free backbone (C_6F_5) whereas virtually no intensity was observed at the mass of any sulfur-containing fragment thus indicating the presence of only one adsorption site. This is in line with a primitive $p(2 \times 2)$ structure observed in the

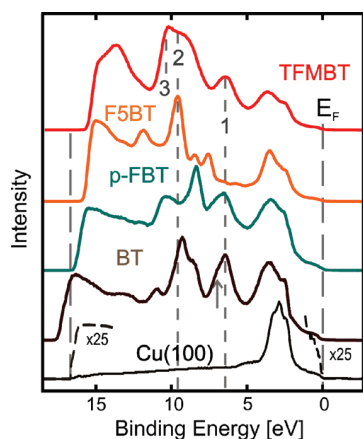


Figure 5. He(I) UP-spectra of differently functionalized benzenethiolate SAMs on Cu(100) recorded at normal emission together with a spectrum of the bare copper surface. The outer dashed lines indicate the positions of the Fermi level and the secondary electron cutoff of the copper substrate.

corresponding LEED pattern and suggests therefore adsorption at 4-fold hollow-sites. To further characterize the temporal behavior of F5BT-SAMs and to correlate the changed LEED pattern observed 12 h after preparation, additional TDS spectra were also recorded after such a delay time. As shown in Figure 4f, the mass signal of the aromatic backbone (dashed curve) has completely disappeared hence demonstrating the rapid decay of this fluorinated SAM.

Comparing the TDS data of the various functionalized benzenethiolate SAMs on Cu(100) shows that their thermal stability essentially is limited by the dissociation of the S–C bond that is determined by the sulfur–copper interaction at the highest coordinated adsorption sites while a lateral interaction among the aromatic moieties has a rather small effect.

D. UV-Photoelectron Spectroscopy (UPS) and Interface Dipoles. Finally the valence band structure of the various SAMs was examined with a particular emphasis on the resulting work function change of the substrate. Figure 5 shows a comparison of He(I) UP-spectra of the various monolayer films on Cu(100) that were recorded at normal emission. The binding energy in all spectra is referenced to the Fermi level, E_F , of the copper substrate ($E_B = 0$ eV).

In a previous study, the individual electronic excitations obtained in the UP-spectra of BT-SAMs on Cu(100) have been analyzed in detail.³⁰ On the basis of a comparison with corresponding gas phase UPS data, it was concluded that the characteristic peak around 6–7 eV (denoted as 1 in Figure 5) comprises major sulfur contributions hence being affected by the molecule–metal bond while the other intense peak (denoted as 2) at 9–10 eV solely was related to the aromatic ring. Moreover, they reported additional UPS data for low coverage where BT molecules adopt a recumbent orientation and revealed a distinct intensity variation such as an almost complete disappearance of peak 2 hence reflecting a pronounced orientational dependence of the valence band excitations. Since all presently studied SAMs (except for p-ABT) reveal an almost identical molecular orientation this additional complication can be excluded and thus allows a detailed comparison. We note that after extensive p-ABT exposure (>200 L) hardly any new features were observed in the UPS spectra (data not shown) and thus indicates a very low effective coverage

that is in line with the findings of our TDS measurements and hampered a further analysis of p-ABT films.

Comparing the valence band spectra of the differently substituted BT-SAMs indicates that the excitation around 6 eV (dashed line 1) remains nearly unaffected when adding a functional group at the para-position of the aromatic ring but it vanishes or is distinctly shifted upon perfluorination. The F5BT-SAM instead reveals several new peaks between 7 and 9 eV together with a new distinct peak at 12.8 eV that resembles the UP-spectra reported before for a F5BT layer adsorbed on polycrystalline silver.²⁰ This suggests that the band around 6 eV can be essentially attributed to excitations of the phenyl ring instead of the anchoring group. This assignment is further corroborated by calculated photoemission spectra of biphenylthiol that reveal several ring related excitations around 6 eV and a weaker excitation at 6.6 eV with contributions from the sulfur anchoring unit.⁴⁷ By contrast the other intense band of BT (dashed line 2) is distinctly disturbed in case of the p-FBT SAM whereas rather small spectral changes can be noticed for a TFMBT film. In the latter case, an additional band at about 10.5 eV (denoted as peak 3) arises. A similar excitation was observed before in the UPS data of (partly) fluorinated alkanethiols¹⁷ thus suggesting that this spectral feature can be related to the fluorinated alkyl group.

Finally, the work function of the various films was determined from the width of the corresponding UP-spectra, that is, the difference between the secondary electron cutoff and the Fermi level, $\Phi = h\nu - (E_{\text{SECO}} - E_F)$. In this way work function shifts, $\Delta\Phi$, with respect to the bare Cu(100) surface ($\Phi_{\text{Cu(100)}} = 4.65$ eV) between -0.94 ± 0.10 eV for BT and $+1.05 \pm 0.10$ eV for TFMBT were obtained which are summarized in Table 2.

Because the lateral packing density had been determined for the different films, we have also been able to derive effective dipole moments for the various molecular adsorbates, μ_{ads} , from the measured work functions shifts by utilizing the Helmholtz equation. If these quantities are given in electronvolts and Debye, this equation can be written as $\Delta\Phi = -3.7673 \times 10^{-15} \cdot \mu_{\text{ads}} \cdot n_{\text{ads}}$, where n_{ads} denotes the areal adsorbate density (given in cm^{-2}), which equals the inverted MSA.⁴⁸ This procedure yields effective molecular dipole moments between +0.49 D and –0.55 D for the different benzenethiolate SAMs that are summarized in Table 2.

To relate these values to the electronic properties of the differently substituted benzenethiol molecules considered in this study, ab initio calculations were performed to compute their charge distribution and intrinsic molecular dipole moments. Furthermore, to compare results obtained from the various established theoretical approaches, these calculations were carried out in the frame of density functional theory (DFT) and wave function-based methods (MP2). The upper panel of Figure 6 displays electrostatic potential plots projected onto an electron density isosurface that represents the charge distribution within the various molecules. In these plots, negative and positive partial charges are shown in red and green, respectively.

A quantitative analysis of the molecular dipole moments, μ_0 , yields absolute values between 1 and 2.6 D, see Table 2. According to the different electronegativity of the various functional side groups, the resulting dipole moments are not uniformly oriented and either point toward the thiol unit or in opposite direction. We note further that while the molecules appear symmetric with respect to the axis given by the 4,1 positions of the phenyl ring, the sulfur atom of the thiol unit carries two lone electron pairs opposite to the hydrogen atom. This geometry affects the dipole moment and causes an

Table 2. Summary of Structural and Electronic Properties of BT-SAMS on Cu(100)^a

adsorbate	unit cell	MSA [Å ²]	tilt α	$\Delta\Phi$ [eV]	μ_{ads}	$ \mu_{0,\text{DFT}} $	$ \mu_{0,\text{MP2}} $	$\mu_{0,\perp,\text{DFT}}$	$\mu_{0,\perp,\text{MP2}}$
BT	$c(6 \times 2)$	19.5	69°	−0.94	0.49	1.06	1.24	0.74	0.91
p-FBT	$c(6 \times 2)$	19.5	65°	0.16	−0.08	1.07	1.11	−0.71	−0.71
F5BT	$p(2 \times 2)$	26.0	68°	0.80	−0.55	1.55	1.61	−1.25	−1.29
TFMBT	$c(6 \times 2)$	19.5	67°	1.05	−0.54	2.56	2.47	−2.26	−2.15
p-ABT	disordered		38°			2.52	2.47	1.10	1.09
S	$p(2 \times 2)$	26.0		0.95	−0.66				

^a The experimental dipole moments per thiolate molecule, μ_{ads} , were derived from the Helmholtz equation and are compared to molecular dipole moments calculated for isolated thiols. Calculated values are given for total dipole moments $|\mu_0|$ and their component normal to the surface according to the molecular orientation, $\mu_{0,\perp}$. All dipole moments are given in Debye.

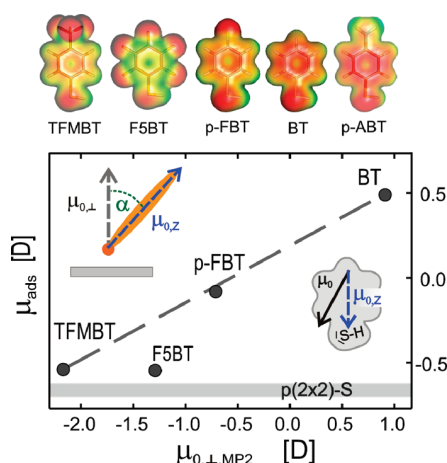


Figure 6. Calculated molecular electrostatic potential maps projected onto the electron density iso-surfaces of the differently substituted benzenethiols and experimentally determined dipole moments per adsorbate molecule plotted versus the molecular dipoles of the free molecules that were calculated using MP2 and subsequently projected onto the surface normal.

additional off-axis component. Therefore, we have considered only the projection of the molecular dipole moment onto the 4→1 axis, $\mu_{0,z}$, see Table 2. Finally, to allow a comparison with the effective dipoles obtained for the adsorbates, also the molecular orientation adopted in the SAMs has to be taken into account. This is because only the normal component contributes to the electrostatic dipole layer detected in the experiments.³ For this purpose the molecular orientations derived from our NEXAFS measurements were used to calculate the normal component of the molecular dipole moment, $\mu_{0,\perp}$, as shown schematically in the inset in Figure 6. In that way values between +1.1 and −2.2 D were obtained for the different molecules, which are summarized in Table 2.

DISCUSSION

The fundamental properties of metal–organic contacts and their control have been the subject of intense research^{49,50} because of their high importance for thin film organic devices. The adsorption of self-assembled monolayers using molecules with different intrinsic dipole moments provides a rather versatile approach to adjust the substrate work function. Here, we have systematically studied the properties of differently functionalized aromatic SAMs adsorbed on a single crystalline Cu(100) surface to relate their microstructure with the resulting work function

change. In previous works, partially fluorinated aliphatic SAMs have been used^{3,17} where the intrinsic molecular dipole moment essentially arises from a polarization of σ -bonds due to differences in the electronegativity of the substituents (inductive effects). In the case of aromatic backbones the side groups also affect the charge distribution within the conjugated π -system (mesomeric effect). This effect is illustrated by the charge contour plots calculated for the various benzenethiols (cf. Figure 6) that show the influence of side groups of different electronegativity on the charge distribution within the aromatic ring system. From our quantum chemical calculations, we obtained a large variety of molecular dipole moments projected onto the 1,4-axis, $\mu_{0,z}$, ranging between −2.4 D for the electronegative CF₃ and +1.8 D for the electropositive NH₂ end groups, so that also a large variation of resulting work functions might be expected.

The present structural characterization shows, however, that not all functionalized benzenethiols reveal the same lateral structure. In particular, no ordered monolayer film was found for p-ABT. Instead a large exposure of more than 100 L only yields a low coverage layer where molecules adopt a recumbent orientation thus indicating quite different adsorption properties. This difficulty might be attributed to additional intermolecular hydrogen bonds acting between the electronegative thiol anchoring unit and the electropositive amino head. In this respect, it is worth mentioning that this also affects the properties of the pristine substance, which in contrast to all other used thiols is solid at room temperature. This required heating of the glass reservoir to ~60 °C to provide a sufficiently large vapor pressure. All other investigated benzenethiols form well-ordered monolayer films on Cu(100). However, a different packing density was also found for the F5BT-SAM that exhibits a primitive $p(2 \times 2)$ structure while the other SAMs adopt a $c(6 \times 2)$ phase with two molecules per unit cell.

Knowing precisely the lateral packing density of the ordered SAMs permits in particular to derive effective molecular dipole moments, μ_{ads} , from the work function change obtained in the UPS measurements of the different thiolates. These values can further be compared to the computed dipole moments of the individual thiols by considering the molecular orientation adopted in the respective SAMs and calculating the normal component, $\mu_{0,\perp}$. As shown in Figure 6, there is an almost linear relationship between the calculated and measured dipole moments (dashed line), only F5BT deviates from this tendency which will be discussed later.

The work function change induced by the adsorption of SAMs commonly has been modeled by two contributions, the normal component of the intrinsic molecular dipole moment, $\mu_{0,\perp}$, and a bond dipole, μ_{BD} , due to charge redistribution at the

sulfur–metal interface upon thiolate formation. We note that the second part comprises both, a charge transfer due to chemical bond formation (the amount depends on the difference of the electronegativity between sulfur and the substrate atoms) and also contains a contribution due to Pauli repulsion that is always present upon adsorption of molecules.^{49,51} Previous studies on organothiol SAMs on gold reported an almost vanishing bond dipole^{17,52} that indicates a balance of charge transfer and Pauli repulsion while a resulting bond dipole of about 0.5 D was derived for the thiolate anchoring on silver.^{17,20} In contrast, a different result was found in theoretical modeling studies of various aromatic thiols on gold^{2,27} where nonvanishing bond dipoles were obtained. A nonvanishing bond dipole was also derived in a recent combined theoretical and experimental study on highly ordered anthraceneselenolate SAMs on Au(111),²⁹ thus suggesting that the microscopic nature of this component, which apparently depends critically on the scheme of the theoretical analysis,⁵³ is still under debate. Because of the lack of any experimental data for the bond dipole of thiolates on the Cu(100) surface, we have considered the electronic interface properties of a sulfide adlayer to estimate this quantity. From the work function change observed for the $p(2 \times 2)$ sulfide adlayer on Cu(100)⁵⁴ a dipole moment of -0.66 D per sulfide unit is derived, which is depicted as a gray bar in Figure 6. Note that because of different bond orders occurring in thiolates and sulfides, which also affect the S2p photoelectron binding energies, actually a somewhat different bond dipole is expected for copper thiolates.

In addition, Figure 6 shows that the experimentally determined effective dipole moments are distinctly smaller than the normal components of the calculated molecular dipole moments. Previous studies have shown that this effect can be related to a mutual depolarization within the SAM, which reduces the effective molecular dipole moment.^{2,27,55} Such a depolarization of adsorbates has been first modeled by MacDonald and Barlow⁵⁶ who introduced a coverage dependent polarizability of adsorbates to expand the original model of Topping⁵⁷ that was used to describe the resulting surface potential upon adsorption of electrostatic dipoles. Analogously depolarization effects within the SAMs were modeled by means of a coverage dependent effective dielectric function, ϵ_{eff} yielding an empirical interrelation $\mu_{\text{ads}} = \mu_{0,\perp}/\epsilon_{\text{eff}} + \mu_{\text{BD}}$.^{53,55,60} For densely packed alkanethiol SAMs values between 2 and 3 have been obtained for ϵ_{eff} .^{3,55,61} Analyzing the slope of the linear relationship between the calculated and measured dipole moments (dashed line in Figure 6) yields a value of $1/\epsilon_{\text{eff}} = 0.34$ for the presently studied aromatic SAMs which is in close agreement with the calculated quantity.

Coming back to the deviating behavior of F5BT we note that this SAM exhibits a smaller packing density and hence a larger intermolecular separation as compared to the other benzenethiolate SAMs so that a reduced depolarization is expected, which well explains the larger molecular dipole moment observed in the experiment. This is in line with the earlier finding of a coverage dependent depolarization reported by Natan et al.⁵⁵ where the slope of a similar μ_{ads} versus $\mu_{0,\perp}$ plot increases with lower coverage. In the present study, we are furthermore able to relate these effects to well-defined film structures without any assumptions concerning unit cells and molecular orientation of the molecular adlayers.

For the BT/Cu(100) system, Betti et al. presented a combined experimental and theoretical study on the coverage depended

work function change and the energy level alignment between the modified substrate and a subsequently deposited pentacene layer.⁵⁸ While the observed work function shift of a saturated BT monolayer compares well with our results, their calculation yields a surprisingly large dipole moment of 3 D for BT. Regarding their theoretical analysis, which is based on the induced density of interface states (IDIS) model, we note that this approach is not without controversy in the literature (see, for example, ref 59).

Finally, we note that the depolarization of the molecular dipoles had been theoretically calculated for continuously increasing lateral packing density. On crystalline surfaces, however, thiols cannot adopt continuously compressed phases with increasing coverage, like it occurs upon adsorption of alkali metals on Cu(100).⁶² Instead islands of distinct adsorbate phases are formed by thiols. Moreover, the molecular orientation also may depend on the coverage as in case of benzenethiol on Cu(100), which reveals a low coverage submonolayer phase with recumbent molecules.^{30,31} In this respect, the different lateral structure in combination with an almost identical molecular orientation obtained for F5BT-SAMs provides a particular interesting model system to quantitatively calculate the effect of coverage dependent depolarization.

CONCLUSIONS

In the present study, we have demonstrated that a combined structural and electronic characterization of highly ordered aromatic SAMs adsorbed on a single crystalline Cu(100) surface allows to derive effective molecular dipole moments. Comparing these values with dipole moments calculated for the various investigated thiol molecules (in the gas phase) yields clear evidence for a mutual depolarization of which strength depends on the actual packing density. The comprehensive experimental data set derived for the differently substituted benzenethiols may serve as a benchmark for existing theoretical models and hopefully will stimulate future calculations that are based on realistic microstructural data.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: gregor.witte@physik.uni-marburg.de.

ACKNOWLEDGMENT

The NEXAFS measurements have been supported by the German BMBF through Grant 05ES3XBA/5. A.W. acknowledges FCI (Chemiefonds-Stipendium) for financial support. All computations have been carried out using resources at Bovi-lab@RUB (Bochum).

REFERENCES

- (1) Zangmeister, C. D.; Picraux, L. B.; van Zee, R. D.; Yao, Y. X.; Tour, J. M. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 390.
- (2) Heimel, G.; Rissner, F.; Zojer, E. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2494.
- (3) Alloway, D. M.; Hofmann, M.; Smith, D. L.; Gruhn, N. E.; Graham, A. L.; Colorado, R.; Wysocki, V. H.; Lee, T. R.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11690.
- (4) De Renzi, V. *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1518.
- (5) De Boer, B.; Hadipour, A.; Mandoc, M. M.; van Woudenberg, T.; Blom, P. W. M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 621.
- (6) Gundlach, D. J.; Royer, J. E.; Park, S. K.; Subramanian, S.; Jurchescu, O. D.; Hamadani, B. H.; Moad, A. J.; Kline, R. J.

- Teague, L. C.; Kirillov, O.; Richter, C. A.; Kushmerick, J. G.; Richter, L. J.; Parkin, S. R.; Jackson, T. N.; Anthony, J. E. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 216.
- (7) Bock, C.; Pham, D. V.; Kunze, U.; Käfer, D.; Witte, G.; Wöll, C. *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 114517.
- (8) Chong, L. W.; Lee, Y. L.; Wen, T. C.; Guo, T. F. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 233513.
- (9) Hamadani, B. H.; Corley, D. A.; Ciszek, J. W.; Tour, J. M.; Natelson, D. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1303.
- (10) Bock, C.; Pham, D. V.; Kunze, U.; Käfer, D.; Witte, G.; Terfort, A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 052110.
- (11) Cheng, X. Y.; Noh, Y. Y.; Wang, J. P.; Tello, M.; Frisch, J.; Blum, R. P.; Vollmer, A.; Rabe, J. P.; Koch, N.; Siringhaus, H. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2407.
- (12) Marmont, P.; Battaglini, N.; Lang, P.; Horowitz, G.; Hwang, J.; Kahn, A.; Amato, C.; Calas, P. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 419.
- (13) Jia, Z.; Lee, V. W.; Kymissis, I.; Floreano, L.; Verdini, A.; Cossaro, A.; Morgante, A. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 125457.
- (14) Hong, J. P.; Park, A. Y.; Lee, S.; Kang, J.; Shin, N.; Yoon, D. Y. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 143311.
- (15) Kim, B.; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970.
- (16) Käfer, D.; Ruppel, L.; Witte, G. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 085309.
- (17) Alloway, D. M.; Graham, A. L.; Yang, X.; Mudalige, A.; Colorado, R.; Wysocki, V. H.; Pemberton, J. E.; Lee, T. R.; Wysocki, R. J.; Armstrong, N. R. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20328.
- (18) Käfer, D.; Witte, G.; Cyganik, P.; Terfort, A.; Wöll, Ch. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1723.
- (19) Chen, W.; Wee, A. T. S. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, *172*, 54.
- (20) Schalnau, M. C.; Pemberton, J. E. *Langmuir* **2010**, *26*, 11862.
- (21) Venkataraman, N. V.; Zurcher, S.; Rossi, A.; Lee, S.; Naujoks, N.; Spencer, N. D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5620.
- (22) Käfer, D.; Bashir, A.; Witte, G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10546.
- (23) Kang, H.; Park, T.; Choi, I.; Lee, Y.; Ito, E.; Hara, M.; Noh, J. *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 1011.
- (24) Jiang, P.; Deng, K.; Fichou, D.; Xie, S. S.; Nion, A.; Wang, C. *Langmuir* **2009**, *25*, 5012.
- (25) Kang, H.; Lee, N. S.; Ito, E.; Hara, M.; Noh, J. *Langmuir* **2010**, *26*, 2983.
- (26) Rusu, P. C.; Brocks, G. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 073414.
- (27) Heimel, G.; Romaner, L.; Zojer, E.; Bredas, J. L. *Langmuir* **2008**, *41*, 721.
- (28) Takenaga, M.; Jo, S.; Graupe, M.; Lee, T. R. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *320*, 264–267.
- (29) Track, A. M.; Rissner, F.; Heimel, G.; Romaner, L.; Käfer, D.; Bashir, A.; Rangger, G. M.; Hofmann, O. T.; Bucko, T.; Witte, G.; Zojer, E. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2677.
- (30) Di Castro, V.; Bussolotti, F.; Mariani, C. *Surf. Sci.* **2005**, *598*, 218.
- (31) Schmidt, Ch.; Götzen, J.; Witte, G. *Langmuir* **2011**, *27*, 1025.
- (32) Reiss, S.; Krumm, H.; Niklewski, A.; Stämmler, V.; Wöll, Ch. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7704.
- (33) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
- (34) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (35) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (36) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- (37) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623.
- (38) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (39) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Rega, N.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, revision A.11-A7ak; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2001.
- (40) Beccari, M.; Kanjilal, A.; Betti, M. G.; Mariani, C.; Floreano, L.; Cossaro, A.; Di Castro, V. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, *172*, 64.
- (41) Vijayalakshmi, S.; Föhlisch, A.; Kirchmann, P. S.; Hennies, F.; Pietzsch, A.; Nagasono, M.; Wurth, W. *Surf. Sci.* **2006**, 4972.
- (42) Clark, D. T.; Kilcast, D.; Adams, D. B.; Musgrave, W. K. R. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1972**, *1*, 227.
- (43) Zheng, F.; McChesney, J. L.; Liu, X. S.; Himpel, F. J. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 205315.
- (44) Shaporenko, A.; Cyganik, P.; Buck, M.; Ulman, A.; Zharnikov, M. *Langmuir* **2005**, *21*, 8204.
- (45) Lenk, T. J.; Hallmark, V. M.; Hoffmann, C. L.; Rabolt, J. F.; Castner, D. G.; Erdelen, C.; Ringsdorf, H. *Langmuir* **1994**, *10*, 4610–4617.
- (46) Stöhr, J. In *NEXAFS Spectroscopy*; Gomer, R., Ed.; Springer: New York, 1992.
- (47) Turchanin, A.; Käfer, D.; El-Desawy, M.; Wöll, C.; Witte, G.; Götzhäuser, A. *Langmuir* **2009**, *25*, 7342.
- (48) *Solid State Physics*; Höhler, G., Ed.; Springer Verlag: New York, 1979; Vol. 85.
- (49) Ishii, H.; Sugiyama, K.; Ito, E.; Seki, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605.
- (50) Cahen, D.; Kahn, A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 271.
- (51) Bagus, P. S.; Stämmler, V.; Wöll, Ch. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 096104.
- (52) De Renzi, V.; Rousseau, R.; Marchetto, D.; Biagi, R.; Scandolo, S.; del Pennino, U. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 046804.
- (53) Wang, L. J.; Rangger, G. M.; Ma, Z. Y.; Li, Q. K.; Shuai, Z. G.; Zojer, E.; Heimel, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4287.
- (54) Leschik, G.; Courths, R.; Wern, H. *Surf. Sci.* **1993**, *294*, 355.
- (55) Natan, A.; Kronik, L.; Haick, H.; Tung, R. T. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4103.
- (56) MacDonald, J. R.; Barlow, C. A., Jr. *J. Chem. Phys.* **1963**, 412.
- (57) Topping, J. *Proc. R. Soc. London, Sect. A* **1927**, *114*, 67.
- (58) Betti, M. G.; Kanjilal, A.; Mariani, C.; Vazquez, H.; Ortega, J.; Dappe, Y.; Flores, F. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 027601.
- (59) Rissner, F.; Rangger, G. M.; Hofmann, O. T.; Track, A. M.; Heimel, G.; Zojer, E. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3513.
- (60) Romaner, L.; Heimel, G.; Zojer, E. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 045113.
- (61) Campbell, I. H.; Kress, J. D.; Martin, R. L.; Smith, D. L.; Barashkov, N. N.; Ferraris, J. P. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 3528.
- (62) Fouquet, P.; Witte, G. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 360.

Structural Evolution of Perfluoro-Pentacene Films on Ag(111): Transition from 2D to 3D Growth

Jan Götzen,[†] Christian H. Schwalb,^{†,‡} Christian Schmidt,[†] Gerson Mette,[‡] Manuel Marks,[‡] Ulrich Höfer,[‡] and Gregor Witte^{*,†}[†]Molekulare Festkörperphysik and [‡]Oberflächenphysik, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany

Received June 7, 2010. Revised Manuscript Received September 28, 2010

The structural evolution and thermal stability of perfluoro-pentacene (PF-PEN) thin films on Ag(111) have been studied by means of low-temperature scanning tunnelling microscopy (STM), low-energy electron diffraction (LEED), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and thermal desorption spectroscopy (TDS). Well-defined monolayer films can be prepared by utilizing the different adsorption energy of mono- and multilayer films and selectively desorbing multilayers upon careful heating at 380 K, whereas at temperatures above 400 K, a dissociation occurs. In the first monolayer, the molecules adopt a planar adsorption geometry and form a well-ordered commensurate (6×3) superstructure where molecules are uniformly oriented with their long axis along the $\langle 110 \rangle$ azimuth. This molecular orientation is also maintained in the second layer, where molecules exhibit a staggered packing motif, whereas further deposition leads to the formation of isolated, tall islands. Moreover, on smooth silver surfaces with extended terraces, growth of PF-PEN onto beforehand prepared long-range ordered monolayer films at elevated temperature leads to needle-like islands that are uniformly aligned at substrate steps along $\langle 110 \rangle$ azimuth directions.

1. Introduction

Stimulated by the promising perspective of using molecular materials for the fabrication of organic electronic devices, a rapidly growing number of new organic materials with specific properties is becoming available.^{1–3} Among the various strategies in molecular design, fluorination is a well-known concept to enhance the electron affinity and ionization energy and also reduces the prevailing susceptibility to oxidation or other chemical reactions of such conjugated molecular semiconductors. Furthermore, it constitutes a versatile route to provide n-type semiconductors, which has been demonstrated in the past for the class of phthalocyanines.^{4–7} Recently, also perfluorinated acenes such as perfluoro-pentacene ($C_{22}F_{14}$, PF-PEN) have become available, which in combination with pentacene ($C_{22}H_{14}$, PEN) allows the fabrication of p–n junctions and complementary circuits.⁸

Of particular importance for such applications are metal/organic interfaces because the energy level alignment at such contacts largely determines the performance of electronic devices.^{9–11} For PF-PEN, some interesting interface properties have been reported, which differ from that observed for the nonfluorinated analog. For example, on gold and silver surfaces,

PEN and PF-PEN monolayers reveal very similar hole injection barriers despite the significantly higher ionization energy of PF-PEN, which is attributed to the larger bonding distance of PF-PEN.^{12,13} Moreover, it has been demonstrated that codeposition of PEN and PF-PEN allows to adjust the effective ionization energy of thin films, which is attributed to the different polarization energies of both species.¹⁴ Because the ionization energy of organic films also depends on the molecular orientation,^{12,15} the knowledge of the geometric microstructure is of vital interest for a detailed understanding and control of electronic interface properties. Previous studies on PF-PEN films mainly have focused on electronic properties,^{12,14–16} whereas structural aspects of the films and, in particular, their formation at metal substrates have been studied far less intensively.

Among the few systems where the geometrical interface structure of PF-PEN films on metals has been characterized in detail is the adsorption of PF-PEN on Cu(111) and Cu(100).^{17,18} Corresponding STM data reveal dense packed monolayer films of planar adsorbed molecules. In the case of Cu(111), X-ray standing wave (XSW) measurements yield a C–Cu bonding length of 2.98 Å, which is significantly larger than that for PEN (2.34 Å).¹⁷ This

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: gregor.witte@physik.uni-marburg.de.

(1) Katz, H. E.; Bao, Z. N.; Gilat, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359.
 (2) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; da Silva, D. A.; Bredas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436.
 (3) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028.
 (4) Ashida, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 2632.
 (5) Leznoff, C.; Lever, A. *Phthalocyanines*; John Wiley & Sons: 1989–1996; Vols. 1–4.
 (6) Yamashita, A.; Hayashi, T. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 791.
 (7) Knapfer, M.; Peisert, H. *Phys. Status Solidi A* **2004**, *201*, 1055.
 (8) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138.
 (9) Kahn, A.; Koch, N.; Gao, W. Y. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2529.
 (10) Cahen, D.; Kahn, A. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 271.
 (11) Braun, S.; Salaneck, W. R.; Fahlman, M. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1450.

(12) Koch, N.; Vollmer, A.; Duhm, S.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 112.

(13) Duhm, S.; Hosoumi, S.; Salzmann, I.; Gerlach, A.; Oehzelt, M.; Wedl, B.; Lee, T. L.; Schreiber, F.; Koch, N.; Ueno, N.; Kera, S. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 045418.

(14) Salzmann, I.; Duhm, S.; Heime, G.; Oehzelt, M.; Kniprath, R.; Johnson, R. L.; Rabe, J. P.; Koch, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12870.

(15) Duhm, S.; Salzmann, I.; Heime, G.; Oehzelt, M.; Haase, A.; Johnson, R. L.; Rabe, J. P.; Koch, N. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 033304.

(16) Delgado, M. C. R.; Pigg, K. R.; Filho, D. A. D. S.; Gruhn, N. E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Osuna, R. M.; Casado, J.; Hernandez, V.; Navarrete, J. T. L.; Martinelli, N. G.; Cornil, J.; Sánchez-Carrera, R. S.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1502.

(17) Koch, N.; Gerlach, A.; Duhm, S.; Glowatzki, H.; Heime, G.; Vollmer, A.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Zegenhagen, J.; Rabe, J. P.; Schreiber, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7300.

122 (18) de Oteyza, D. G.; Wakayama, Y.; Liu, X.; Yang, W.; Cook, P. L.; Himpsel, F. J.; Ortega, J. E. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *490*, 54.

enhanced layer distance has been attributed to a weaker substrate interaction of the fluorinated species, while at the same time a significant distortion of PF-PEN molecules is observed, as evidenced by a larger F–Cu bond length, which does not occur for H–Cu bond length of PEN/Cu(111). The other system for which structural information is available is PF-PEN/Ag(111). In that case, a substrate–monolayer spacing of 3.16 Å, without any evidence of molecular distortion, was derived from XSW measurements, which suggests a weaker substrate interaction, whereas multilayers reveal a vertical layer spacing of 3.06 Å, which does not occur in the PF-PEN bulk structure, thus indicating a new polymorphism in such films.¹³ Moreover, distinctly different energetic positions were observed for the highest occupied molecular orbitals (HOMO) in mono-, bi-, and multilayer films, indicating, in particular, the presence of a well-defined bilayer. A recent STM study by Wong et al. actually confirms the formation of well-ordered PF-PEN mono- and bilayers on Ag(111),¹⁹ and from STM data, it was concluded that the monolayer forms a commensurate film. So far, the available STM data essentially have focused on the very initial stage of film formation, whereas the subsequent structural evolution with increasing film thickness and the thermodynamic stability have not yet been studied. The latter issues are, however, also of prime importance for device applications because for the growth of PEN on Ag(111)²⁰ or other metal surfaces,²¹ where initially a chemisorbed monolayer of planar oriented molecules is formed, the further deposition results in a formation of nonconnected crystalline islands.

To explore the growth mode of PF-PEN films on Ag(111) in detail, we have carried out a comprehensive structural analysis. By combining TDS, XPS, STM, LEED, and AFM measurements, we were able to determine precisely the molecular structure of thin films and the structural evolution from mono- to multilayers as well as their thermal stability. To reduce possible diffusion of ad molecules, which previously was found to hamper room-temperature STM studies of PEN films on Ag(111),²² we have carried out the STM and LEED measurements at low-temperature to characterize the molecular ordering. Utilizing the different thermal stability observed for mono- and multilayers allows, in particular, the preparation of well-defined monolayer films with long-range ordering by employing a particular temperature protocol.

2. Experimental Section

Various UHV-based surface-sensitive techniques have been employed to characterize the growth and structure of PF-PEN films. Photoelectron spectra were measured with a spectrometer consisting of an X-ray source with aluminum anode (SPECS XR50) and a hemispherical electron analyzer (VSW HSA 150) with a channeltron-array detector. A quadrupole mass spectrometer (Balzers QMA 200, $E_{\text{ion}} = 94$ eV) with a Feulner cup positioned close to the sample surface was used for the TDS experiments. Thermal desorption spectra were measured by recording the mass signal during a computer-controlled linear increase of the surface temperature with a rate of $\beta = 0.5$ K/s. The temperature was measured by a K-type thermocouple attached directly to the surface. The molecular ordering was characterized by means of STM (OMICRON VT-STM), which was operated at low temperatures of ~ 35 K. All STM measurements were performed in constant current mode using freshly etched tungsten

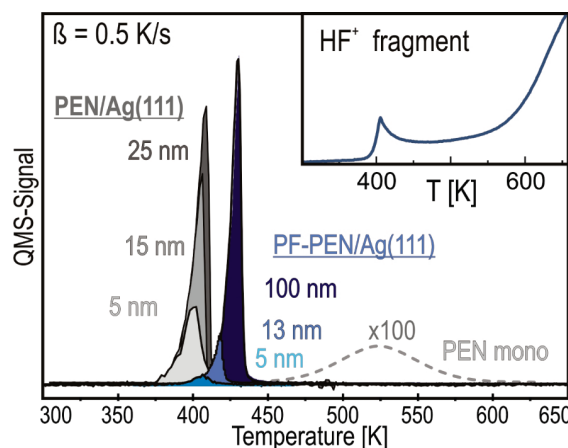


Figure 1. Series of thermal desorption spectra of PF-PEN on Ag(111) recorded for different film thicknesses at the mass of the molecular ion $m/z = 265$ amu, $z = 2$, which are compared with previously measured data for PEN films on Ag(111) ([ref 20], $m/z = 278$ amu, $z = 1$). In the case of PF-PEN, no desorption of intact molecules from the first monolayer can be observed. At the same time, the increasing signal at the mass of HF above 400 K (see inset) indicates a dissociative desorption.

tips. Complementary information on the film structure was obtained from electron diffraction. To minimize beam damages, we recorded the LEED pattern at low emission currents (≤ 200 nA) and used a CCD camera with integration times of several seconds.

For the present growth study, different silver substrates have been examined comprising a Ag(111) single crystal (MaTeck) as well as Ag(111) films (150 nm) that were epitaxially grown under high vacuum conditions onto freshly cleaved mica substrates. Prior to each organic film deposition, the silver surfaces were cleaned in situ by repeated cycles of sputtering ($E = 800$ eV) and annealing (750 K) until a sharp (1×1)-LEED pattern with a low background signal was observed and no traces of contaminations were found in the corresponding XP spectra. Perfluoro-pentacene (Kanto Denka Kogyo, purity $> 99\%$) thin films were prepared under UHV conditions by sublimation from a glass crucible of a resistively heated Knudsen cell at typical deposition rates of 5–10 Å/min, as determined by a quartz crystal microbalance.

These in situ studies were further complemented by ex situ measurements of the morphology of PF-PEN films by using AFM (Agilent SPM 5500) operated in tapping mode. Additional information on the crystallographic phase was derived from X-ray diffraction (PANalytical X'pert PRO) using Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.54051$ Å) and recording $\theta/2\theta$ scans for some films.

3. Results

3.1. Thermal Stability. To explore the thermal stability of PF-PEN films on Ag(111) and to fathom the useable temperature range for controlled postdeposition thermal treatments, at first, TDS measurements were carried out. Figure 1 shows a series of typical TD spectra that were recorded for PF-PEN films of various thickness. All spectra reveal one distinct desorption peak at the mass of the molecule ion, for which the intensity increases with film thickness. The ascending peak flank and its onset remain unchanged for different coverages, indicating multilayer desorption. We note that because of the limited mass range of the mass spectrometer (0–300 amu), actually the double-charged molecule ion ($m/z = 265$ amu, $z = 2$) was monitored. Therefore, the resulting low signal hampered a reliable determination of the activation energy by employing the leading-edge analysis.

To still provide a comparison with the thermal stability of pentacene, additional TD spectra of PEN films on Ag(111), which

(19) Wong, S. L.; Huang, H.; Huang, Y. L.; Wang, Y. Z.; Gao, X. Y.; Suzuki, T.; Chen, W.; Wee, A. T. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9356.

(20) Käfer, D.; Witte, G. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 376.

(21) Witte, G.; Wöll, C. *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 497.

(22) Dougherty, D. B.; Jin, W.; Cullen, W. G.; Reutt-Robey, J. E.; Robey, S. W. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20334.

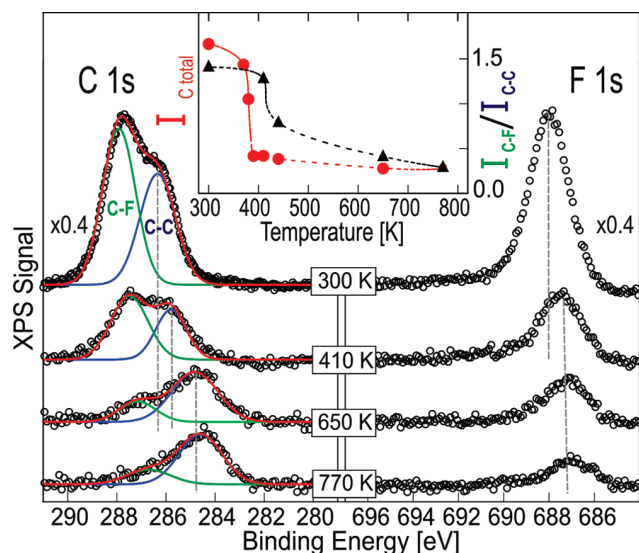


Figure 2. Series of XP spectra of the C1s and F1s peaks for a 5 nm PF-PEN film on Ag(111) measured after brief heating at the indicated temperature. The inset reveals the progression of the total C1s intensity and the ratio of both carbon species (with/without neighboring fluorine) as a function of the heating temperature.

have been previously studied, are also shown in Figure 1. Evidently, the onset of multilayer desorption as well as the peak cutoff (for similar film thickness) of the fluorinated species appear at 20 K higher temperatures, thus indicating a larger sublimation enthalpy.²⁰ At present, no thermodynamic data are available for PF-PEN, but an increasing sublimation enthalpy upon fluorination is reported for smaller acenes like naphthalene ($\Delta_{\text{sub}}H(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 72.5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_{\text{sub}}H(\text{C}_{10}\text{F}_8) = 79.4 \text{ kJ/mol}$ ²³). Interestingly, the polarizability values of naphthalene and perfluoro-naphthalene are almost identical,²⁴ hence indicating similar van der Waals interactions; therefore, this suggests that the enhanced thermal stability is for a large part caused by the different molecular mass, which affects the pre-exponential factor of the desorption kinetics.

We note further that in contrast to our previous experiments on PEN/Ag(111), where a broad monolayer desorption signal (peak centered at $\sim 530 \text{ K}$, dashed line in Figure 1) was observed, we have not been able to detect any mass signal that could be related to the desorption of intact PF-PEN molecules from the monolayer. Only at the mass of HF, which is attributed to neutralized F-radical, an increasing signal was observed at temperatures $> 400 \text{ K}$. (See the inset in Figure 1.) This indicates a dissociation of molecules in the first monolayer upon heating.

Further information on the stoichiometry and thermal stability of PF-PEN films has been derived from temperature-dependent XPS measurements. Figure 2 displays a series of XP spectra showing the thermal evolution of the C1s and F1s peaks of a 5 nm PF-PEN film. For these measurements, the film was kept for 2.5 min at the given temperature and afterward cooled to room temperature before the spectrum was acquired. In all cases, the binding energies have been referenced to the Ag3d_{5/2} peak (368.3 eV). According to the different local chemical environment of carbon atoms within PF-PEN molecules, the C1s signal reveals two components (denoted as C–F and C–C), which are separated by a chemical shift of $\sim 1.5 \text{ eV}$.^{17,18} The progression of the

total C1s intensity as a function of the heating temperature (see inset in Figure 2) reveals a sudden reduction at $\sim 380 \text{ K}$, reflecting the multilayer desorption. This selective desorption of multilayers thus enables the preparation of a well-defined PF-PEN monolayer on Ag(111), which is also confirmed by STM data presented below. Note that because of different temperature protocols applied in the XPS and TDS measurements (static versus dynamical), the multilayer desorption peak appears in the TD spectra at somewhat larger temperatures. Compared with multilayer films, the binding energy of the C1s and F1s peaks of a monolayer are shifted by $\sim 0.7 \text{ eV}$ toward lower binding energies, which can be attributed to a relaxation shift due to different screening of the excited state near the metal (i.e., in monolayer) and in molecular multilayers.²⁵

Heating a monolayer film further reduces the ratio of both carbon signals, $I_{\text{C-F}}/I_{\text{C-C}}$, and the F1s peak intensity at temperatures $> 400 \text{ K}$, thus indicating a thermal decomposition of PF-PEN. This molecular cleavage is accompanied by a further reduction of the C1s binding energy of the C–C component of $\sim 1 \text{ eV}$, whereas the formation of AgF can be excluded by the absence of a related fluorine peak at 682.5 eV. A disruption of PF-PEN upon heating was also reported for monolayer films adsorbed on Cu(111).¹⁷ We note, however, that PF-PEN molecules experience a much stronger substrate interaction for copper as compared with silver. This is evidenced by characteristic differences in the distance between the carbon frame and the various substrates derived from XSW measurements (Cu(111): 2.98 Å, ref 17; Ag(111): 3.16 Å, ref 13) as well as a distinct molecular distortion of PF-PEN on copper. Therefore a decomposition of PF-PEN on Ag(111) at rather low temperatures, where PEN still remains intact, is somewhat surprising and suggests a catalytic effect of silver on the decomposition of such fluorinated acenes, which was previously observed for perfluorinated benzene adsorbed on Ag(111).²⁶

3.2. Mono- and Bilayer Structures. On the basis of the results described in the previous section, well-defined monolayer-films of PF-PEN were prepared by first depositing thin multilayer films ($d_{\text{nom}} = 3\text{--}5 \text{ nm}$) at room temperature, followed by annealing at 380 K for several minutes. Afterward, the film structure was characterized by STM at temperatures of $\sim 35 \text{ K}$. Figure 3a depicts a large scale micrograph showing a long-range ordered monolayer. The film exhibits characteristic stripes proceeding along the $\langle 110 \rangle$ azimuth direction (indicated by dashed arrows in Figure 3a), with a characteristic separation of either 36 ± 3 or $43 \pm 3 \text{ Å}$. High-resolution images show that all molecules are uniformly aligned with their long axis along the $\langle 110 \rangle$ azimuth and assemble in molecular rows with a periodicity of $17.5 \pm 1 \text{ Å}$ (indicated in Figure 3c) and a sideways separation of $d_{\text{I}} = 7.3 \pm 0.5 \text{ Å}$, forming an oblique unit cell with an angle of $54 \pm 5^\circ$. The molecular resolved images also show characteristic stripes appearing every fifth or sixth molecular row (denoted by black arrows in Figure 3). In these lines, neighboring PF-PEN molecules are aligned parallel and adopt a somewhat larger lateral separation of $d_{\text{II}} = 9.7 \pm 0.5 \text{ Å}$. Comparing the unit cell with effective van der Waals dimensions of PF-PEN ($16.8 \times 7.6 \times 2.5 \text{ Å}^3$) obtained from a DFT calculation by using a 98% electron density contour²⁷ and considering the planar adsorption of PF-PEN on Ag(113),¹³ it indicates a dense molecular packing in the monolayer, which is in close agreement with the STM data previously reported by Wong et al.¹⁹

(23) Radchenko, L. G.; Kitaigorodskii, A. *Russ. J. Phys. Chem.* **1974**, *48*, 1595.

(24) *Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed.; Linde, D. R., Ed.; CRC Press, Taylor & Francis Ltd: Boca Raton, FL, 2008–2009.

(25) Witte, G.; Wöll, C. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5860.

(26) Dilella, D. P.; Smardzewski, R. R.; Guha, S.; Lund, P. A. *Surf. Sci.* **1985**, *158*, 295.

(27) Käfer, D. Ph.D. Thesis, Ruhr-University Bochum, 2008.

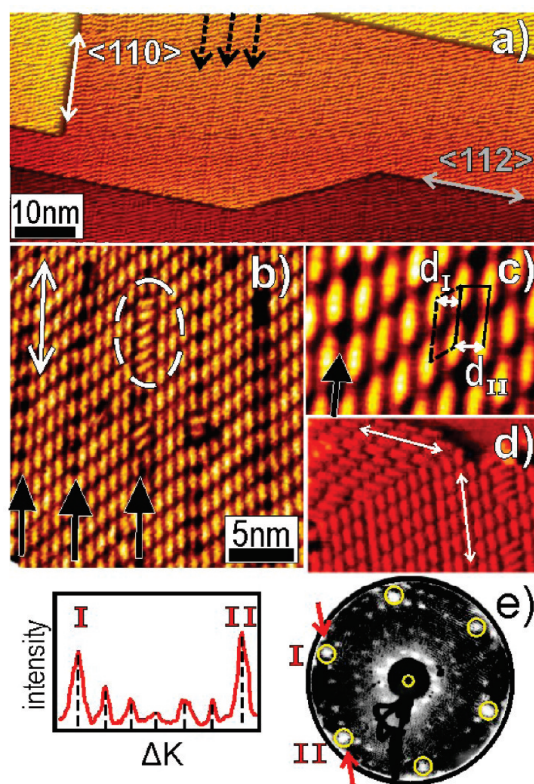


Figure 3. Low-temperature STM micrographs of a PF-PEN monolayer on Ag(111) ($T \leq 35$ K, $U = -2.6$ V, $I = 1$ nA) depicting (a) an overview together with (b) and (c) high-resolution images showing the molecular arrangement and the presence of characteristic dislocation lines (black arrows). (d) Current map that exhibits a rotational domain boundary. A typical LEED pattern ($E = 43$ eV) of the saturated monolayer recorded at 90 K is shown in (e) together with a line scan revealing a six-fold superstructure with respect to the substrate related diffraction spots (yellow circles).

To understand the ordering mechanism at molecular interfaces in more detail and to ascertain possible commensurability, a precise structural characterization is required. Unfortunately, this is difficult to achieve solely on the basis of STM data because an absolute scanner calibration is limited by thermal drift and piezo creep. Therefore, we have performed complementary electron diffraction measurements to obtain accurate information about the lateral monolayer structure. Figure 3e shows a typical LEED pattern of a saturated PF-PEN monolayer, which clearly exhibits a six-fold superstructure. This can be rationalized as a (6×3) monolayer structure appearing in three rotational domains, hence confirming a true commensurability. This information provides an absolute cross-calibration of the STM data and yields the unit cell vectors $b_1 = 17.3$ Å and $b_2 = 8.6$ Å (cf. Figure 6). Moreover, it allows us to understand further the origin of the characteristic defect lines (black arrows in Figure 3). Because the molecular width actually exceeds the separation of three neighboring silver rows along the $\langle 112 \rangle$ direction (3×2.49 Å = 7.47 Å), the defect row pattern can be attributed to dislocation lines due to release of strain within the monolayer resulting from attempts to adopt a commensurate superstructure. In these dislocation lines, characteristic defects are formed, and molecules appear rotated. (See the dashed circle in Figure 3b.) A similar molecular arrangement was also reported for PF-PEN monolayer films adsorbed on Cu(100);¹⁸ however, no information about the long-range ordering was provided in that case. We emphasize that the presently

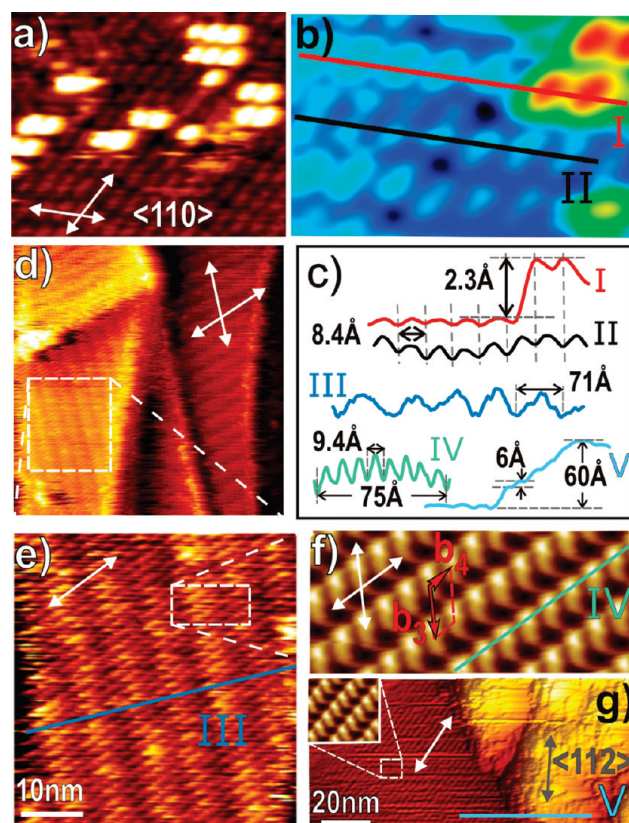


Figure 4. Low-temperature STM data showing the formation and structure of the PF-PEN bilayer on Ag(111). (a) Nucleation of the bilayer ($U = -2.7$ V, $I = 47$ pA). From the magnified false color image (b) and the corresponding line scans (c), the registry of molecules can be identified. (d) Large area STM scan of a complete bilayer ($U = -0.7$ V, $I = 122$ pA) together with (e) a magnified image and (f) a correlated averaged image of a high-resolution micrograph ($U = +0.7$ V, $I = 3.3$ nA) showing the molecular arrangement. (g) STM micrograph ($U = -2.4$ V, $I = 0.4$ nA) revealing the edge of a PF-PEN multilayer island formed on-top of the bilayer. Line scans for the various micrographs are summarized in (c) and the $\langle 110 \rangle$ azimuth directions of the substrate are indicated in the individual images by white arrows.

studied monolayer films exhibit rather extended domains, which is attributed to the special preparation by multilayer desorption and involves a thermally activated ordering. Only occasionally we have been able to observe rotational domains (indicated by white arrows in Figure 3d) with a relative angle of $\sim 125 \pm 5^\circ$, which confirms an epitaxial alignment with respect to the Ag(111) substrate.

We studied the progressing film growth in detail by evaporating a small amount of PF-PEN at room temperature onto a well-defined monolayer and subsequently analyzing the resulting films by STM at low temperature. Micrographs of the initial stage of bilayer growth (Figure 4a,b) show that molecules adopt the same orientation as that in the monolayer. This orientation is also maintained upon completion of the bilayer, as evidenced by high-resolution images displayed in Figure 4f, and form an oblique unit cell similar to that of the monolayer but with slightly larger unit cell vectors $b_3 = 18.3 \pm 1$ Å and $b_4 = 9.4 \pm 0.5$ Å (suggesting a somewhat expanded unit cell compared with the monolayer). The STM data of the bilayer nucleation furthermore allow us to determine the registry of PF-PEN molecules in the second layer relative to those in the monolayer by comparing line scans along neighboring molecular rows (lines I and II in Figure 4c). This

analysis reveals that molecules in the second layer are positioned above the gap between molecules in the monolayer, thus exhibiting a staggered packing motif. Using the height of monatomic steps occurring on the Ag(111) surface (cf. Figure 3a) for an intrinsic calibration of the vertical expansion of the piezo scanner, this yields an effective bilayer thickness of 2.3 ± 0.3 Å. This value is in close agreement with the van der Waals thickness of PF-PEN, hence corroborating a planar adsorption geometry of the molecules in the second layer.

Large area micrographs (Figure 4d) of bilayer films furthermore exhibit an additional height modulation and the appearance of characteristic stripes along $\langle 110 \rangle$ substrate directions with a lateral periodicity of $\sim 71 \pm 5$ Å (line III in Figure 4e). The corresponding line scan along a row of sideways densely packed molecules (line IV in Figure 4e,f) indicates that these stripes can be attributed to a moiré pattern of overgrown dislocation lines of the monolayer due to a higher order commensurability: 8 molecules in the bilayer match 9 molecules in the monolayer and 30 silver substrate rows. Interestingly, such PF-PEN bilayer films could also be imaged at rather large tunneling currents of ~ 3 nA without any noticeable distortions. This is remarkable because imaging of molecular multilayers is usually hampered by their low conductivity and only becomes possible at very low tunneling currents (typically < 50 pA).²¹

3.3. Morphology of Multilayer Films. Upon further deposition, the growth mode changes abruptly and leads to the formation of tall islands whose height by far exceeds the nominal film thickness, thus reflecting a Stranski–Krastanov growth mode. Whereas the large film roughness and the low conductivity of such molecular islands hamper the use of STM for their systematic structural analysis, we have been able to image some islands. Figure 4g shows an STM micrograph that was recorded at the edge of an island with a height of 6 nm that is surrounded by a bilayer, as confirmed by the characteristic molecular arrangement seen in high-resolution images. (See inset in Figure 4g.) Although no molecular resolution could be achieved for the islands, characteristic steps with height of ~ 6 Å have been resolved (cf. line scan V in Figure 4c). A comparison of this step height with the molecular length suggests that molecules are not upright oriented, as was found for PF-PEN films grown on SiO₂.²⁸ We note further that the step edges within islands frequently appear perpendicular to the molecular rows of the surrounding bilayer, thus indicating their orientation along the $\langle 112 \rangle$ substrate direction.

The morphology of multilayer films was further characterized by means of AFM operated in tapping mode to avoid tip-induced damages. Figure 5 summarizes typical structures that have been observed for films of different thickness and preparation conditions. Figure 5a displays a micrograph of a PF-PEN film with a nominal thickness of 8 nm deposited at room temperature onto a Ag(111) single crystal, which consists of disjointed islands. Corresponding line scans (cf. Figure 5d) yield lateral extensions of the islands of several hundred nanometers and heights of up to 70 nm. With increasing film thickness, the islands become larger and start to adjoin but still reveal a large roughness, as displayed in Figure 5b for a nominal thickness of 30 nm. Upon closer inspection, laterally curved islands are often seen, which are attributed to a decoration of substrate steps that are partially visible in the AFM phase images (indicated by arrows in Figure 5a). Previous studies (see, e.g., ref 29) have shown that

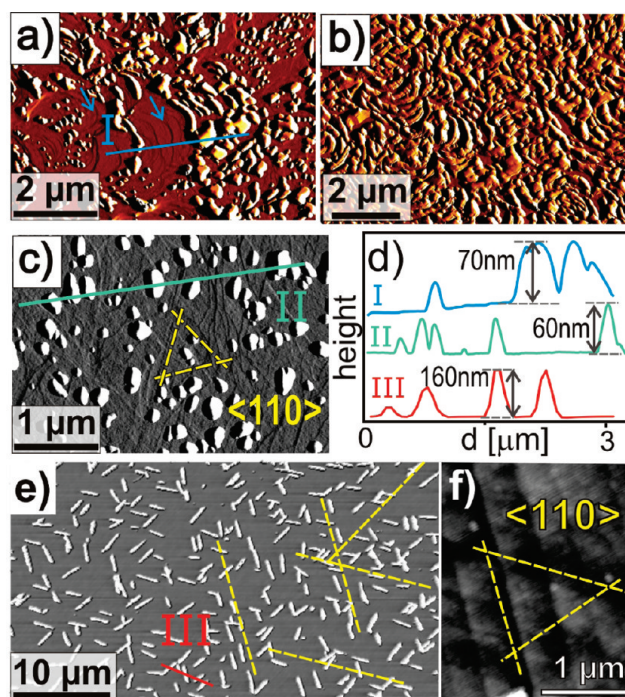


Figure 5. Tapping mode AFM micrographs of various PF-PEN multilayer films grown on Ag(111): phase images of (a) an 8 nm film, (b) a 30 nm film deposited onto a single crystal, and (c) a 5 nm film grown at room temperature onto a Ag(111)/mica substrate. (e) Morphology of a 10 nm PF-PEN film that was grown at 330 K onto Ag(111)/mica, which at first had been coated with a specifically prepared monolayer. The resulting PF-PEN islands exhibit a uniform alignment along straight step edges, which are shown for the bare surface in (f). The corresponding line scans of the various films are summarized in (d).

on metal surfaces, step bunches are formed, which exhibit curved shapes on a mesoscopic length scale of several micrometers. After such samples were stored under ambient conditions at room temperature, no morphological changes of the film have been observed over a period of several weeks.

To derive further information on the crystalline phase of PF-PEN films, X-ray diffraction measurements were carried out. The $\theta/2\theta$ scans for a nominal 50 nm film (data not shown) reveal in addition to the silver diffraction only one additional reflex at $2\theta = 29.1^\circ$, which corresponds to an interlayer spacing of 3.06 Å. This vertical spacing has also been reported in a previous study by Duhm et al.¹⁵ and was assigned to a new polymorphism of PF-PEN, where molecules adopt a herringbone motif with a different relative tilt angle than in the bulk phase.⁸ The data indicate, in particular, that in multilayer films the molecules are oriented with their long axis parallel to the substrate. Moreover, the step height of ~ 6 Å observed by STM suggests the appearance of double-layer steps.

To study also the influence of surface roughness on the resulting morphology, we evaporated additional PF-PEN films onto smooth Ag(111) films that had been grown epitaxially on mica. After cleaning and careful annealing, such silver films exhibit a very sharp LEED pattern, and the AFM data reveal atomically flat terraces of > 0.5 μm separated by mono- and double-layer steps with straight step edges oriented along the $\langle 110 \rangle$ azimuth directions (indicated by dashed lines in Figure 5f). Figure 5c shows the morphology of a 5 nm PF-PEN film after deposition at room temperature on such a silver substrate. Again, isolated islands are formed that are laterally separated by 0.5 μm and

(28) Kowarik, S.; Gerlach, A.; Hinderhofer, A.; Milita, S.; Borgatti, F.; Zontone, F.; Suzuki, T.; Biscarini, F.; Schreiber, F. *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, *2*, 120.

(29) Bauer, E. *Rep. Prog. Phys.* **1994**, *57*, 895.

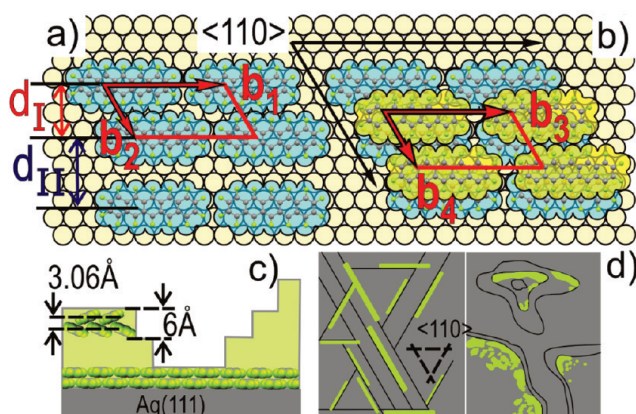


Figure 6. Structural models identified for (a) the monolayer and (b) the bilayer of PF-PEN on Ag(111). Further deposition leads to the formation of disjointed islands (c) exhibiting a new polymorphism with a characteristic interlayer spacing of 3.06 Å. The islands nucleate preferentially at steps edges, thus reflecting the step distribution of the various silver surfaces, as shown schematically in panel (d).

more, which indicates a substantial diffusion length at the surface. Frequently, the islands seem to nucleate not at step edges but on terraces, suggesting that domain boundaries could be possible nucleation centers. To investigate the influence of an enhanced diffusion length on the resulting film morphology, additional films were grown by first preparing a well-ordered monolayer (employing the temperature protocol described above) on a smooth Ag/mica substrate and subsequently depositing a nominal thickness of 10 nm at slightly elevated substrate temperature of 330 K. The corresponding micrograph (Figure 5e) reveals the formation of rather similarly sized needle-like islands (length: 2–3 μm , width: 200–400 nm, height: 100–180 nm), which are uniformly oriented along the $\langle 110 \rangle$ azimuth directions of the substrate. This particular island alignment indicates a preferential nucleation and decoration of step edges or step bunches in combination with a large diffusion length on flat terraces. The absence of such well-defined needles in the case of a one-step evaporation (cf. Figure 5c) emphasizes the importance of the structure and domain size of the first monolayer on the subsequent film formation.

4. Discussion

The various molecular structures that appear in the different stages of PF-PEN film growth on Ag(111) are summarized in Figure 6. Initially, the molecules adsorb with their aromatic ring plane parallel to the silver surface and form a commensurate (6×3) monolayer structure. STM data showed that in monolayer films the molecules are uniformly aligned with their long axis along $\langle 110 \rangle$ azimuth directions. Note that the actual adsorption sites could not be determined in the present study, and the positions that are shown in the structure model in Figure 6a are based on a close geometrical match of the fluorine and silver atoms. Because the PF-PEN/silver interaction exceeds the intermolecular interaction, as evidenced by the enhanced thermal stability of monolayer films compared with multilayer films, a rather dense packed monolayer is formed on Ag(111). STM data of the monolayer are in good agreement with those previously reported by Wong et al.,¹⁹ who also identified a (6×3) structure. At this point, we would like to emphasize that an unambiguous identification of commensurability of the monolayer was only made possible by the present LEED data because of the limited accuracy in the absolute calibration of STM scanners. This allowed us to explain the

origin of the characteristic dislocation lines observed in the STM micrographs (cf. Figure 3). Because the molecular width slightly exceeds the corresponding substrate lattice distance along the $\langle 112 \rangle$ direction, the commensurable registry of molecules causes a compression in the first layer, and the strain is released by the formation of characteristic dislocation lines.

Because PF-PEN molecules are more strongly bound at the silver surface than in crystalline multilayers, this allows, in particular, a specific preparation of well-defined and long-range ordered monolayer films by selective desorption of thin multilayer films upon heating to 380 K. This annealing temperature, however, is rather critical because for temperatures > 400 K, a decomposition of the molecules occurs. In contrast, PEN films on silver or gold surfaces^{20,33} reveal a distinctly larger thermal stability so that a larger temperature window is available to desorb multilayers without any thermal decomposing of the monolayer.

Further deposition onto monolayer films leads to the formation of smooth and long-range ordered bilayer films. The molecules in the second layer also adopt a planar adsorption geometry and reveal a similar azimuthal alignment like in the first layer. Using the precisely known monolayer structure to cross-calibrate the STM scanner, we found that the unit cell of the bilayer is actually somewhat larger than that in the monolayer, and molecules exhibit a slightly larger sideways separation. Such a reduced packing density corroborates a weaker adsorption energy of molecules in the bilayer than in the very first layer. This leads to the formation of characteristic moiré stripes visible in the STM images as an additional height modulation that results from a higher order commensurability of the lateral molecular arrangement relative to that in the monolayer. Wong et al.¹⁹ also reported a somewhat different unit cell for the bilayer film than for the monolayer. Although the exact value differs slightly from the presently determined value, which might be attributed to small variations in the actual film preparation (with/without thermal relaxation of the monolayer), it suggests that molecules in the bilayer can be laterally displaced, hence reflecting some flexibility to pass over from a substrate-controlled structure toward a (bulk) controlled molecular lattice.

High-resolution STM data that were recorded in the initial stage of bilayer formation reveal a staggered packing of molecules above the grooves between adjacent molecules in the first monolayer. Whereas such a packing motif occurs in the crystalline phase of partially functionalized planar hydrocarbons, such as, PTCDA or PEN-tetrone, which is actually stabilized by electrostatic interactions,³⁰ it has not been observed for pure or perfluorinated planar hydrocarbons that instead reveal a herringbone arrangement with tilted molecules. With increasing film thickness, the staggered packing is not continued, and beyond the bilayer, the growth changes abruptly and leads to the formation of tall and disjointed crystalline islands. In these islands, the molecules adopt a new polymorphism, as evidenced by the XRD data, which suggest a herringbone packing but with a different relative tilt angle than in the bulk structure and a recumbent orientation of the long molecular axis.¹³ Because the staggered packing occurs only in the bilayer, it appears to be metastable. We note that a cofacial stacking of unsubstituted planar aromatic molecules is prevented by the repelling quadrupole moments of the molecular π -systems, whereas a previous theoretical study showed that in the case of benzene, a coplanar packing becomes possible when introducing a lateral shift between the stacked molecules.^{31,32} The

127 (30) Käfer, D.; El Helou, M.; Gemel, C.; Witte, G. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 3053.
(31) Hobza, P.; Selzle, H. L.; Schlag, E. W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 3937.

fact that the new packing motif appears only in the bilayer of PF-PEN films suggests an additional interface related stabilization. Because the electronic valence structure of the molecules will be modified upon adsorption on metals, the molecular quadrupole moment also may change. This would further affect the interaction with the bilayer and could, for example, reduce the quadrupolar repulsion but would not affect the interaction between the second and third layer.

A pronounced islanding was also observed during growth of the nonfluorinated pentacene on various single crystalline metal surfaces including Ag(111) and Au(111).^{20,33} In such systems, the dewetting proceeds already beyond the first monolayer, which has been attributed to a large structural mismatch between the molecular arrangements adopted in the chemisorbed monolayer (planar adsorption geometry) and in the crystalline phase (herringbone motif). Interestingly, such a structural mismatch can be reduced if molecules are weakly bound to the substrate, as previously demonstrated for the growth of pentacene films on graphite.³⁴ On that substrate, initially a monolayer of planar oriented molecules is formed, whereas subsequently deposited layers can tilt the molecules in the lowermost layer because the intermolecular interaction exceeds the molecule–substrate interaction. In that way, the lattice mismatch to the bulk structure is reduced and epitaxially aligned, and smooth films are formed. The comparison with the presently studied system suggests that the PF-PEN bilayer is still somewhat stronger bound than the subsequently formed multilayers. However, no additional signature could be observed in the corresponding TD spectra, suggesting only a small energetic difference compared with multilayers.

Another interesting feature that was found upon growth of PF-PEN films on Ag(111) is a step-induced alignment of the multilayer islands. Such a step-induced ordering has been previously

observed for other molecular films grown onto metals or insulators, for example, 1,4-dihydroxyanthraquinone/Ag(111)/mica³⁵ or paraseixiphenylene/KCl(100).³⁶ The rather different PF-PEN island distribution occurring on the various Ag(111) surfaces (single crystal and silver/mica films) reflects further characteristic differences in the microroughness and step distribution of these substrates. Moreover, because the mesoscopic film morphology also depends on the actual preparation procedure (deposition at once or onto a well-defined monolayer), it emphasizes the key importance of a precise knowledge of the thermal stability and structure of the seed-layer as well as a control of the density and orientation of substrate defects for an optimized preparation of organic films.

5. Conclusions

Because the adsorption energy of PF-PEN on Ag(111) exceeds the sublimation enthalpy of multilayers, it allows the preparation of well-defined monolayer films by utilizing their enhanced thermal stability. At the interface, the molecules adopt a flat-lying orientation and form a commensurate structure with a particular long-range ordering. This monolayer then acts as a seed layer for a likewise ordered bilayer with a staggered packing, whereas upon further deposition disjoined islands are formed, exhibiting a new crystalline polymorphism. The multilayer islands are preferentially aligned at substrate steps that allow a preparation of epitaxially oriented, elongated islands with a length of several micrometers, as demonstrated for smooth Ag/mica substrates. The different geometrical structures that appear during the film evolution are important to understand the previously reported thickness-dependent electronic properties¹³ in more detail. Moreover, the precise microscopic analysis might be useful to derive further strategies for the preparation of well-defined organic heterostructures with specific electronic properties.

(32) Hunter, C. A.; Lawson, K. R.; Perkins, J.; Urch, C. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651.

(33) Käfer, D.; Ruppel, L.; Witte, G. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 085309.

(34) Götzen, J.; Käfer, D.; Wöll, C.; Witte, G. *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 085440.

(35) Neuhaus, A. *Fortschr. Mineral.* **1950**, 29–30, 136.

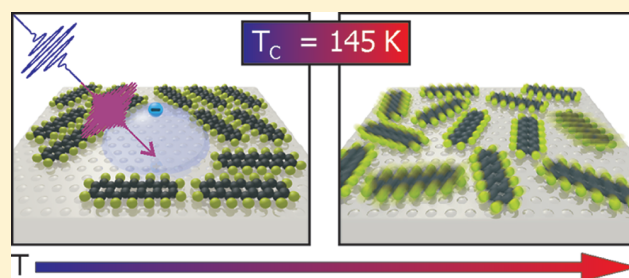
(36) Yanagi, H.; Morikawa, T. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 187.

Temperature Dependent Structural Phase Transition at the Perfluoropentacene/Ag(111) Interface

Manuel Marks, Christian Schmidt, Christian H. Schwalb, Tobias Breuer, Gregor Witte,* and Ulrich Höfer*

Fachbereich Physik und Zentrum für Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany

ABSTRACT: Monolayers of perfluoropentacene (PFP) on Ag(111) undergo a reversible structural transition from a crystalline (6×3) phase at low temperatures to a disordered phase at room temperature. Two-photon photoemission (2PPE) of the low temperature phase revealed a distinct signal of the first image-potential state ($n = 1$) of Ag(111), thus showing the presence of bare substrate regions between the crystalline PFP islands. At higher temperatures, the entire surface is covered by a disordered phase of diffusing molecules causing a complete suppression of the ($n = 1$) signal and the electron diffraction (LEED) pattern. X-ray absorption spectroscopy showed that neither a change of the weak chemical interaction nor a change of the molecular tilt angle occurs during this phase-transition. The quantitative analysis of the 2PPE signal and the LEED contrast yields a transition temperature of $T_C = 145 \pm 5$ K. The present experiment shows that desorption of excess multilayers leads to an effective coverage of less than a dense monolayer.



INTRODUCTION

Despite the recent success of organic electronics, a detailed understanding of fundamental physical processes occurring at metal–organic interfaces still remains challenging. In particular, processes determining the transfer and decay of free charge carriers are still not well characterized. Since the injection of charge carriers at molecule–metal contacts is decisive for the performance of organic electronic devices, significant efforts have been made to investigate the energy level alignment between molecular semiconductors and metal electrodes.^{1–4} In order to achieve small injection barriers, a close match between the highest occupied molecular level and the Fermi level of the electrode is required in case of p-type organic semiconductors. For n-type semiconductors the energetic position of unoccupied molecular orbitals and their overlap with metallic states determine the charge injection dynamics.

Like the lifetime of excited electrons, the efficiency of charge injection critically depends not only on the level alignment, but also on the electronic coupling between metal and organic states.⁵ In addition, a number of structural and chemical factors, such as the emergence of new interface states,^{6,7} can affect the charge injection processes significantly. Clearly, all of these factors, not only the position of interfacial energy levels,^{8–10} depend on the interface morphology.^{11,12} Temperature dependent structural transitions, which are reported for several interfaces between conjugated molecules and metal substrates,^{8,10,13,14} are therefore expected to have a strong influence on the excitation of charge carriers across a metal–organic interface.

In this article, combining LEED, X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS), and time-resolved two-photon photoemission (2PPE), we demonstrate a reversible, temperature dependent structural phase transition from a two-dimensional crystalline

phase to a disordered phase for perfluoropentacene (PFP, $C_{22}F_{14}$) monolayers adsorbed on Ag(111). PFP is a particular interesting n-type semiconductor¹⁵ because it renders possible a comparison with the nonfluorinated and widely studied analogue p-type semiconductor pentacene ($C_{22}H_{14}$).^{14,16} For low temperatures, the commensurate, highly ordered film structure of PFP monolayer films on Ag(111) has been identified using scanning-tunnelling microscopy (STM) and low energy electron diffraction (LEED).^{17,18} Moreover, the vertical layer–substrate distance and the occupied electronic structure are well studied.^{19,20}

In recent years, 2PPE has proven to be a very powerful tool to investigate unoccupied states and the dynamics of adsorbates at surfaces.^{21–29} Here, we employ this technique as a monitor of the phase transition by using image-potential states as a local probe of extended clean Ag(111) areas that appear upon ordering of PFP/Ag(111). Since image-potential states are located directly in front of the surface,^{30–32} adsorbate layers have a strong influence on their binding energies and the electronic lifetimes.^{33–38} Moreover, small substrate areas of a few nanometers in diameter are required for the formation of image-potential states,³⁹ thus electrons in image-potential states can be utilized as sensitive probes for adlayer coverages. Berthold et al. monitored the photo-induced desorption of Ar/Cu(100) using the signal of the first image-potential state ($n = 1$) to quantify the proportion of Ar-covered and clean substrate areas.⁴⁰ Following this idea, we have employed the ($n = 1$) image-potential state to noninvasively monitor the coexistence and proportion of covered and bare substrate areas during the structural phase transition of the PFP film.

Received: October 6, 2011

Revised: November 24, 2011

Published: December 05, 2011

The article is organized as follows: after separately presenting the results of the three complementary experimental techniques, the origin of the structural transition within the PFP thin film will be discussed. Among others, our results explain why no structural information on the adlayer structure of PFP/Ag(111) is observed at elevated temperatures.

EXPERIMENTAL SECTION

The 2PPE and LEED experiments were performed in an ultrahigh vacuum (UHV) chamber with a base pressure of 4×10^{-11} mbar.⁴¹ The chamber is equipped with an X-ray source, a four grid LEED, and a hemispherical energy analyzer with a five-channeltron-array detector. A Ti:sapphire oscillator with a repetition rate of 82 MHz serves as the laser source. The fundamental Gaussian pulses ($\tau_{\text{IR}} = 42$ fs, $\hbar\omega_{\text{IR}} = 1.56$ eV) are split using a 50/50 beam splitter. One part is frequency doubled by second-harmonic generation (SHG), while the second part is frequency tripled by subsequent SHG and sum-frequency generation (SFG). The resulting *p*-polarized laser pulses ($\tau_{\text{blue}} = 45$ fs, $\hbar\omega_{\text{blue}} = 3.10$ eV and $\tau_{\text{UV}} = 70$ fs, $\hbar\omega_{\text{UV}} = 4.69$ eV) are aligned collinearly and focused to a 100 μm spot onto the sample at an incident angle of 75° with respect to the surface normal. The overall energy resolution was 65 meV with an angular resolution of 1.2° .

The NEXAFS measurements were performed at the HE-SGM dipole beamline of the synchrotron storage ring BESSY II in Berlin (Germany) that provides linear polarized synchrotron light with a polarization factor of 0.91 and an energy resolution of about 300 meV at the carbon K-edge. All NEXAFS spectra were recorded in partial electron yield mode using a channel plate detector with a retarding field of -150 V. In order to calibrate the absolute energy scale of the X-ray absorption spectra, the photocurrent from a carbon coated gold grid in the incident beam that exhibits a distinct absorption maximum at 284.9 eV was recorded simultaneously. The NEXAFS raw data were normalized with respect to the transmission of the clean substrate and the incident photon flux.

The Ag(111) sample (MaTeck) was cleaned by repeated cycles of sputtering ($E_{\text{kin}} = 0.7$ eV, $I_{\text{sputter}} = 3$ μA , $T_{\text{sample}} = 373$ K for 20 min) and subsequent annealing ($T_{\text{sample}} = 773$ K for 5 min) until no contaminations were observed in the XPS and 2PPE spectra and a sharp LEED pattern with low background signal was observed. Perfluoropentacene (Kanto Denka Kogyo, purity >99%), was deposited with a rate of 0.25–0.3 ML/min from a resistively heated Knudsen cell onto the sample that was held between 270 and 290 K during thin film growth.

Previous studies have shown that upon molecular beam deposition, bi- and multilayers start to grow already before completion of the first monolayer, which complicates the preparation of defined monolayer films.⁴² Following ref 18, a nominal monolayer coverage was achieved by first depositing a thin multilayer film and subsequently desorbing the excessive multilayers by heating the sample to 403 K for five minutes.

RESULTS

Two-Photon Photoemission. Figure 1 depicts a series of 2PPE spectra of a nominal PFP monolayer adsorbed on Ag(111), which were recorded at different temperatures during cooling-down from room temperature to 90 K. The energy is given as intermediate state energy with respect to E_{F} . It is calculated by subtracting the photon energy $\hbar\omega_{\text{blue}}$ used in the photoemission step from the final state energy of the photoelectrons after

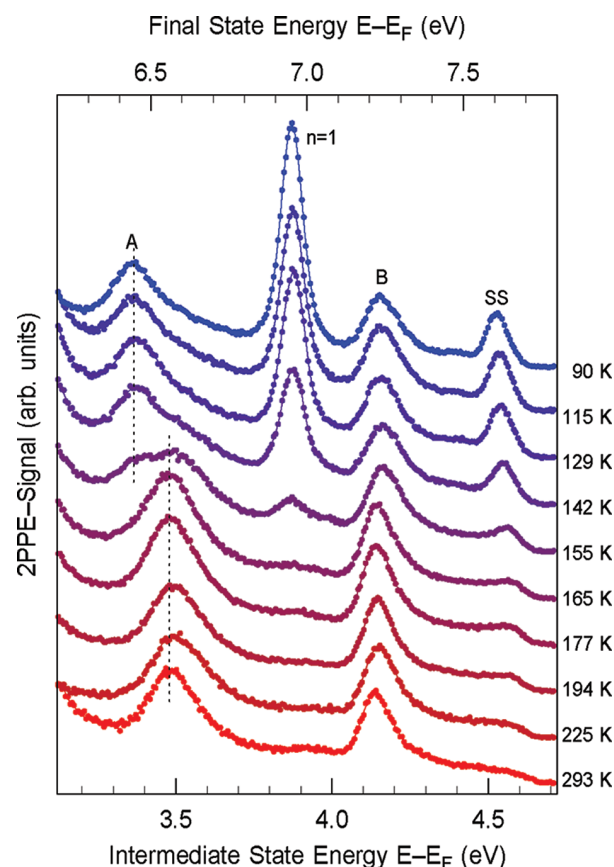


Figure 1. 2PPE spectra of a nominal PFP monolayer on Ag(111) recorded during repeated cooling-down from room temperature down to 90 K. For temperatures around 150 K, the 2PPE spectra undergo significant changes that are completely reversible. With increasing temperature the substrate signals, ($n = 1$) and (SS) decrease, while the PFP induced signal (A) experiences a shift in energy. Analogously, the line width of peak (B) decreases, and its maximum shifts to slightly lower final state energies.

photoemission (Figure 1, top abscissa). At 90 K, four separated peaks can be observed in the 2PPE spectrum. As discussed later, two of the peaks ($n = 1$ and SS) originate from areas of the uncovered Ag(111) substrate, while signals (A) and (B) appear in the spectrum after adsorption of a nominal PFP monolayer. A spectrum of a bare Ag(111) surface is shown in Figure 3 for comparison, and the modifications due to PFP adsorption will be discussed later. Interestingly, the 2PPE spectra of a nominal monolayer PFP on Ag(111) reveal a strong temperature dependence. With increasing temperature, the intensity of the peaks ($n = 1$) and (SS) starts to decrease until they completely vanish for temperatures above 165 K. The two remaining features, (A) and (B), undergo changes in final state energy and peak form between 130 and 165 K. Peak (A) at the low energy side of the spectrum shows a shift toward higher final state energies, whereas the line width of signal (B) decreases. The shift of peak (A) is not gradual. Instead, a second peak arises at the high energy side that takes over the entire intensity and the original peak vanishes. Similarly, the line width of peak (B) abruptly decreases around 155 K but reveals only minor changes in energy. Above temperatures of 165 K, the spectra remain almost unaltered. All observed changes in the 2PPE spectra are completely reversible.

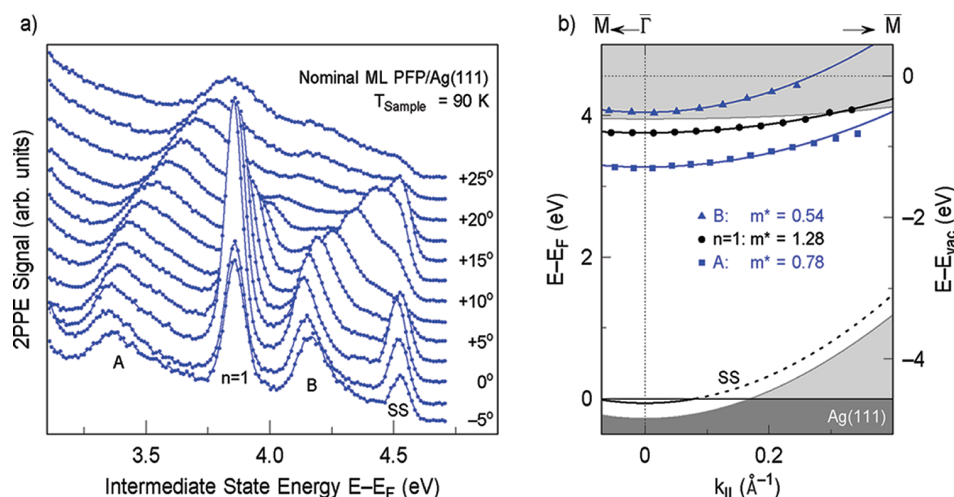


Figure 2. (a) Series of angle-resolved 2PPE spectra (normalized to peak A) of a nominal PFP monolayer recorded at 90 K (the exit angle is given with respect to the surface normal). (b) Positions of the peak maxima of (A), (B), and ($n = 1$) shown in a dispersion diagram in front of the projected band structure of the bare substrate. The occupied projected bulk bands are indicated in dark gray, the unoccupied bands in light gray, and the projected band gap in white. The dispersion of (A), (B), and ($n = 1$) can be approximated by free-electron like parabolas with effective masses of $0.78m_e$, $0.54m_e$, and $1.28m_e$ respectively.

Actually, the spectrum at 90 K had been recorded after cooling the prepared nominal monolayer, while the remaining spectra were taken after thawing the sample and again cooling down to 90 K. This leads to a full recovery of the peaks ($n = 1$) and (SS) while signals (A) and (B) reobtain their original energetic position, peak form, and intensity. As no deviations are observed, a significant decomposition or desorption of PFP molecules is excluded, hence indicating a change in the interface morphology.

The bandstructure of unoccupied electronic states can be investigated by angle-resolved 2PPE. The dispersion of the resolved states allows us to deduce the degree of delocalization of the excited electrons in a direction parallel to the surface. The parallel momentum is calculated via $k_{||} = (2m_e E_{kin}/\hbar^2)^{1/2} \sin(\theta)$, where E_{kin} is the kinetic energy and θ the emission angle of the electrons. Figure 2a depicts a series of angle-resolved 2PPE spectra of a nominal PFP monolayer that was recorded at 90 K. All observed peaks in the spectrum are strongly dispersing and shift to higher energies with increasing emission angle. As expected for delocalized surface states, e.g., image-potential states, the dispersion of the ($n = 1$) state can be approximated using a free-electron like parabola $E(k_{||}) = (\hbar k_{||})^2/2m_{eff} + E_0$ with an effective mass $m_{eff} = m^*m_e$. A fit of the position of the peak maxima yields an effective mass factor of $m_{n=1}^* = 1.28 \pm 0.10$ at the $\bar{\Gamma}$ -point. The respective data and the fit are shown in Figure 2b together with the projected band structure of the clean Ag(111) substrate. Similarly, states (A) and (B) reveal a delocalization in the surface plane with effective mass factors of $m_A^* = 0.78 \pm 0.20$ and $m_B^* = 0.54 \pm 0.10$, which are independent of temperature within our experimental error.

In order to identify the observed peaks, in particular the peak ($n = 1$), 2PPE spectra of clean and PFP covered Ag(111) are compared in Figure 3. For the clean substrate, four distinct peaks are observed (black diamonds). The predominant signal originates from the ($n = 1$) image-potential state. Additionally, a non-resonant 2PPE transition from the lower to the higher sp-band,⁴³ the image-potential resonance ($n = 2$), and a superposition of the higher image-potential resonances and direct nonresonant 2PPE from the Shockley surface state (SS) can be observed.⁴⁴ As shown in the excitation scheme (inset Figure 3), the ($n = 1$)

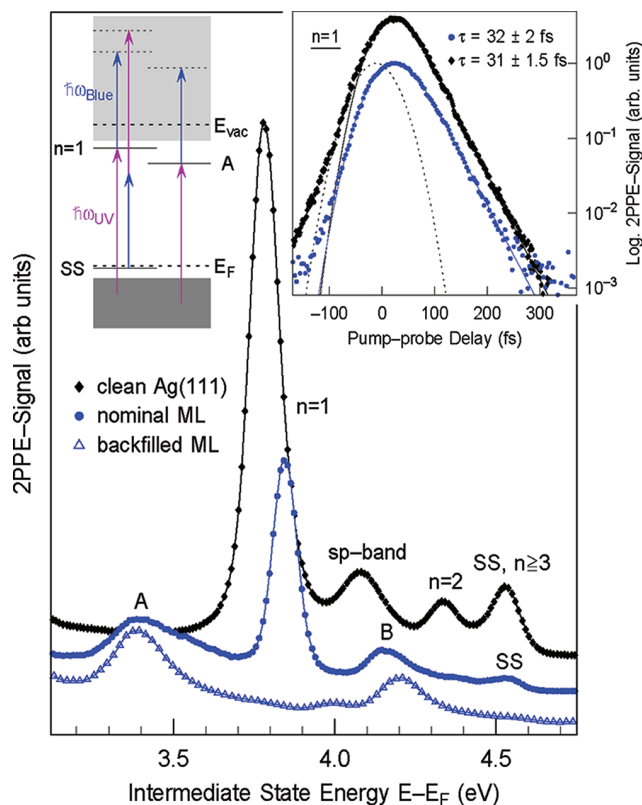


Figure 3. Coverage dependent 2PPE spectra of PFP films on Ag(111). For clean Ag(111) (black diamonds, measured at 293 K), ($n = 1$), 2 image-potential states, Shockley surface state, and sp-band transition are visible. For a nominal PFP monolayer measured at 90 K, peaks (A) and (B) appear in the spectrum, while the ($n = 1$) and (SS) signals are attenuated (blue dots). Deposition of an additional 0.35 ML onto the nominal monolayer leads to suppression of the ($n = 1$) and slight changes of peaks (A) and (B) (triangles). The insets depict excitation schemes (left) and pump-probe traces of the ($n = 1$) image-potential state on a semilogarithmic scale (right).

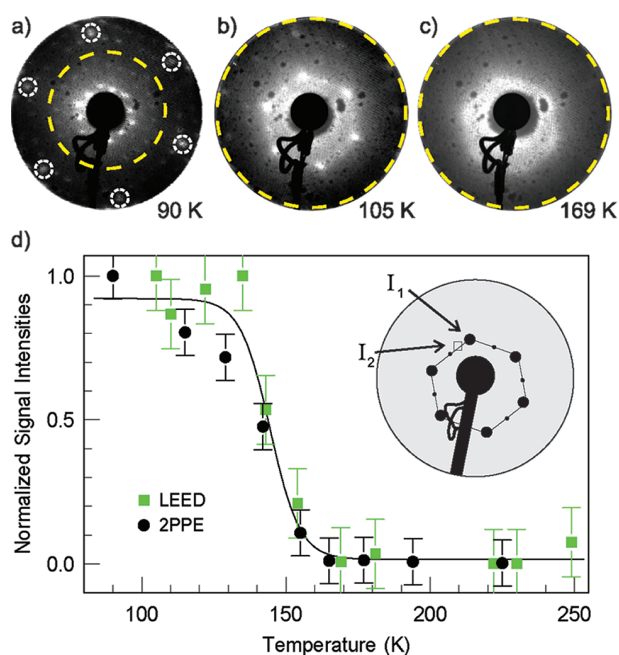


Figure 4. LEED patterns of a nominal PFP monolayer on Ag(111) taken at: (a) $T_{\text{sample}} = 90$ K, $E_{\text{kin}} = 43.0$ eV; (b) 105, 15.4 eV; and (c) 169 K, 14.0 eV. In panel a, dotted lines indicate substrate spots, and the dashed circle marks the section observed at lower beam energies. Panel d depicts the normalized contrast of the LEED patterns (green squares) and normalized ($n = 1$) intensity (black dots) as function of sample temperature together with a corresponding fit using a Boltzmann sigmoidal (black line). The inset sketches the determination of the diffraction contrast (I_1 spot intensity; I_2 diffuse background signal for an area of identical size between the spots).

image-potential state is populated from states below E_F using UV photons $\hbar\omega_{\text{UV}}$. Subsequently, this transient population is photoemitted by photons of the frequency-doubled laser pulses $\hbar\omega_{\text{blue}}$. The (SS) and sp-band are emitted in a direct nonresonant 2PPE process and the intermediate state energy scale does not apply for these signals.

After preparation of a nominal PFP monolayer, the signals of the ($n = 1$) image-potential state and the Shockley surface state diminish compared to the clean substrate but are still clearly visible (blue dots). Additional dosing of about 0.35 ML PFP at 273 K completely suppresses the ($n = 1$) signal even when measured at 90 K (Figure 3, blue triangles). By contrast, the two PFP related peaks (A and B) can still be observed for the thicker PFP film, although slightly modified. A subsequent annealing step leads, however, to a recurrence of the ($n = 1$) signal. This proves that the predominant signal originates from the ($n = 1$) image-potential state of bare substrate areas, which re-emerge due to the annealing procedure. As mentioned before, surface areas of a few nanometers in diameter are required for the formation of image-potential states,³⁹ and therefore, these states can be used to monitor the surface coverage.⁴⁰ In order to quantify the proportion of clean substrate areas, we compare the integrals of the ($n = 1$) signals for the clean and PFP covered substrate. The signal decreases to about one-third of the intensity of clean Ag(111). Assuming a linear decrease of the ($n = 1$) signal with PFP surface coverage, we estimate that at 90 K about one-third of the silver substrate remains uncovered after preparation of the annealed PFP monolayer.

This interpretation is further corroborated by the electron lifetime because the decay of excited electrons in image-potential states is extremely sensitive to a modification of the wave function by adsorbate layers.^{33,36,37} Pump–probe traces for the ($n = 1$) image-potential state for clean and PFP covered Ag(111) are shown in the inset of Figure 3. They are recorded by measuring the peak intensity for successively delayed laser pulses. Negative values denote a delayed UV-pulse, while for positive delays, the UV photons arrive on the sample first. The temporal resolution of the 2PPE experiment is limited by the width of the cross-correlation of the laser-pulses (dashed line). A fit of the pump–probe trace using a rate equation model that includes two Gaussian laser-pulses and an exponential decay $\propto \exp(-1/\tau)$ is used to extract the lifetime τ of the excited electrons. For the ($n = 1$) image-potential state of clean Ag(111), an inelastic electron lifetime of $\tau_{n=1} = 31 \pm 1.5$ fs can be observed at 90 K in agreement with previous studies.^{33,44} The signal at negative delays is attributed to hot electrons close to E_F ⁴⁵ that will not be further discussed here. As can be seen in the pump–probe traces, the lifetime of the ($n = 1$) shows no influence of adsorbed PFP molecules. This observation can only be explained by an ($n = 1$) image-potential state on preserved areas of the clean Ag(111) surface after preparation of the PFP film. The small energetic shift of the ($n = 1$) signal after adsorption of PFP is attributed to the temperature dependence of the binding energy of image-potential states that originates from the narrowing of the sp-band gap due to the thermal expansion of the crystal lattice.⁴⁶ The clean spectrum was recorded at room temperature prior to film adsorption, while the spectra for PFP/Ag(111) were taken at 90 K.

Low Energy Electron Diffraction. In order to elucidate the underlying mechanisms of the observed transitions, the change of the long-range order of the PFP/Ag(111) system with temperature was investigated using LEED. Representative LEED patterns of the nominal PFP monolayer above and below the transition temperature are shown in Figure 4.

At 90 K, a distinct diffraction pattern is clearly visible for an electron energy of 43.0 eV in Figure 4a. This reflects the commensurate (6×3) superstructure of the PFP monolayer on Ag(111). Previous low temperature STM studies have shown that in this adlayer the PFP molecules are uniformly oriented with their long axis along the $\langle 110 \rangle$ azimuth and densely packed according to their van der Waals width.^{17,18} Reducing the incident electron energy to about 14–15 eV allows a better resolution of the inner spots of the diffraction pattern. This is indicated by the dashed circle, and the respective LEED pattern is shown in Figure 4b. At 169 K, however, the spot pattern has completely disappeared. As shown in Figure 4c, it is replaced by a hexagonally shaped, streaky pattern comparable in size, hence indicating a transition from the crystalline PFP monolayer into a rather disordered phase at elevated temperatures. The latter phase still exhibits the characteristic minimum molecule distance as found in the ordered phase as well as a preferential azimuthal alignment. A further increase of the temperature leads to the disappearance of this azimuthal alignment. Subsequent cooling of the sample back to low temperatures re-establishes the long-range order of the commensurate (6×3) superstructure. This reveals a similar reversibility for the transition as observed in the 2PPE experiments.

For a more quantitative analysis of the structural transition, LEED patterns recorded at various temperatures along the phase transition were analyzed. As sketched in the inset of Figure 4, we defined a diffraction contrast as the intensity ratio of a distinct LEED spot and the diffuse background signal (I_1/I_2) and

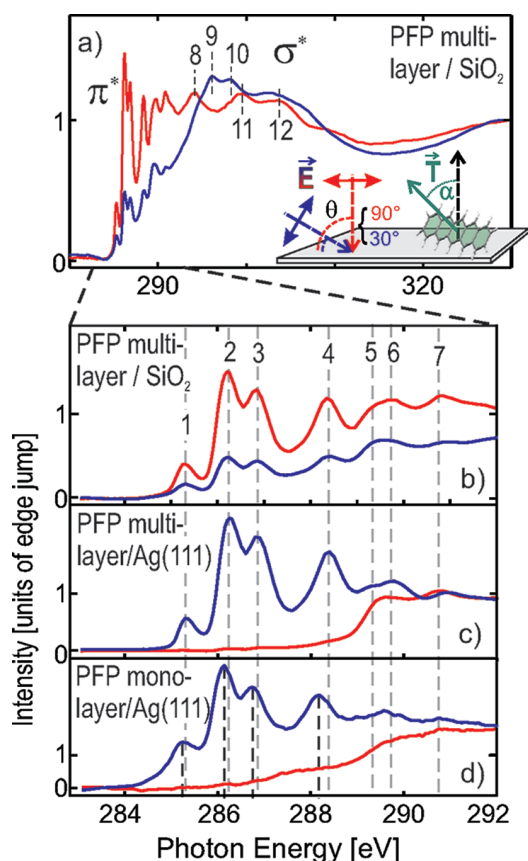


Figure 5. Series of C1s NEXAFS spectra recorded for PFP films of different thicknesses deposited onto Ag(111) and SiO₂. (a) Overview spectra of a multilayer film on SiO₂. Panels b–d reveal the magnified π^* region of the NEXAFS spectra of different films: (b) 2 nm on SiO₂, (c) 10 nm on Ag(111), and (d) nominal monolayer on Ag(111). All spectra were recorded for different orientations of the incident electrical field vector relative to the surface normal as depicted schematically in the inset of panel a.

normalized it to the contrast at 90 K. The resulting contrast curve is shown in Figure 4 and clearly reveals the vanishing crystalline phase of the nominal monolayer between 130 and 160 K.

As stated before, the intensity of the ($n = 1$) image-potential state can be taken as fingerprint of clean, uncovered Ag(111) areas. For a more quantitative analysis of the proportion of bare surface areas during the transition, the integral of the ($n = 1$) peak of the spectra from Figure 1 has been analyzed. Figure 4 depicts the intensity normalized to the value at 90 K as a function of sample temperature together with the LEED contrast. This clearly shows that both curves exhibit the identical temperature dependence. It thus demonstrates that the uncovered surface areas, which are present in the crystalline layer at 90 K, become effectively covered during formation of the disordered phase. In order to quantify a transition temperature T_C of the PFP adlayer, a Boltzmann sigmoidal $\propto 1/[1 + \exp(\alpha(T - T_C))]$ was fitted to both experimental data sets simultaneously. The fit gives a critical temperature of $T_C = 145 \pm 5$ K.

Near-Edge X-ray Absorption Spectroscopy. The 2PPE experiments discussed above reveal an entirely covered surface for the disordered phase at elevated temperatures, while crystalline PFP-covered and bare substrate areas coexist below T_C . In order to answer the question, how the identical amount of

molecules can occupy different substrate areas, carbon edge NEXAFS measurements were carried out. They provide information on the molecular orientation and allow us to decide whether the area per molecule changes with temperature by molecular tilting or molecules are diffusing in the disordered phase.

Though first NEXAFS data have been reported previously for PFP,^{47,48} a precise assignment of the various spectral features has not yet been possible. Neither systematic polarization dependent measurements nor a theoretical analysis like in the case of the nonfluorinated acenes have been carried out so far.⁴⁹ Therefore, at first, carbon edge NEXAFS spectra were recorded for PFP multilayers grown on SiO₂ to provide reference data of a system without noticeable electronic substrate interaction but uniform crystalline texture and defined orientational ordering. As shown in Figure 5a, the NEXAFS spectra reveal a number of sharp resonances at energies between 285 and 289 eV followed by some broader resonances at higher energies. At least 12 distinct resonances were identified at photon energies of 285.3 eV, 286.2 eV, 286.8 eV, 288.3 eV, 289.4 eV, 289.8 eV, 290.8 eV, 294.3 eV, 296.2 eV, 298.2 eV, 299.5 eV, and 303.8 eV (labeled by 1–12). On the basis of their energetic position relative to the absorption edge and the obtained dichroism (which is discussed later), at least the first four resonances are clearly identified as excitations of C1s electrons into closely spaced unoccupied molecular π^* orbitals. Note that due to different ionization potentials of the carbon atoms (C(C): ~ 291.4 eV and C(F): ~ 293.6 eV),⁵⁰ two C1s absorption edges have to be considered in case of PFP. However, for a quantitative analysis, only the first three π^* resonances are employed, which are located below both absorption edges so that their intensities can be evaluated without any background corrections. The theoretical analysis shows that the intensity of the π^* resonances depends on the orientation of the electrical field vector, \vec{E} , of the incident synchrotron light relative to the transition dipole moment, \vec{T} . In the case of aromatic molecules, \vec{T} is oriented normal to the ring plane (see inset of Figure 5a).⁵¹ Thus, from NEXAFS measurements recorded for different angles of incidence of incoming light, θ , the average tilt angle of \vec{T} relative to the sample normal, α , can be determined. For vector-type π^* orbitals occurring for aromatic systems, a surface of 3-fold symmetry and linear polarized light with a degree of polarization, P , the intensity variation (linear dichroism) can be expressed as $I_{\pi^*} \propto 1/2(P \cos^2 \theta (3 \cos^2 \alpha - 1) + 1 - \cos^2 \alpha)$.⁵¹

In order to determine the molecular orientation, repeated NEXAFS spectra were taken at 3 different angles of incidence ($\theta = 90^\circ$, 55° , and 30°), but for clarity, only spectra recorded at grazing (blue curve) and normal incidence (red curve) are shown in Figure 5. A quantitative analysis of the dichroism of the first three π^* resonances of the PFP film on SiO₂ (see Figure 5b) yields an angle relative to the surface normal of $\alpha = 77 \pm 5^\circ$. This value is in excellent agreement with XRD data of PFP films on SiO₂ showing the presence of (100)-oriented films where molecules adopt a uniform upright orientation with an angle of $\alpha = 76^\circ$.^{15,52}

NEXAFS spectra of a 10 nm PFP film on Ag(111), which has been prepared for comparison to the monolayer spectra, revealed very similar NEXAFS resonances but exhibited an inverted dichroism as depicted in Figure 5c. The quantitative analysis yields a tilt angle of $\alpha = 11 \pm 6^\circ$, thus indicating a recumbent, almost flat lying molecular orientation. This geometry is in agreement with the PFP polymorph reported by Duhm et al. for PFP films on silver where a rather small interlayer spacing of

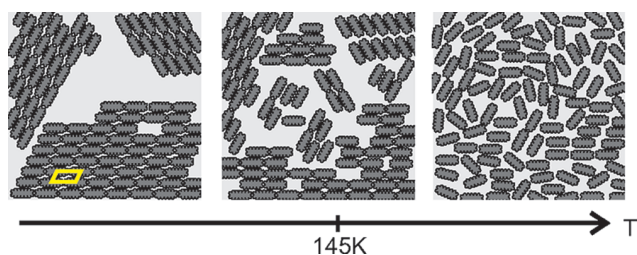


Figure 6. Schematic representation of structural phases of the PFP monolayer on Ag(111) adopted at different temperatures. The disordered layer formed at room temperature condenses upon cooling and forms a densely packed (6×3) structure below 145 K coexisting with uncovered regions of the silver substrate. Note that all displayed phases exhibit the same coverage.

3.06 \AA was derived from XRD measurements.¹⁹ This small spacing suggests that the long molecular axis is almost parallel to the substrate surface. We note that the NEXAFS based orientational analysis of these two limiting cases of molecular orientations well corroborates our assignment of the leading resonances as π^* resonances.

Interestingly, the NEXAFS spectra of PFP monolayer and multilayer films on Ag(111) are very similar. This is also found for films prepared by careful thermal desorption of beforehand grown multilayers as well as for submonolayers of only 0.2 nm (data not shown). The NEXAFS resonances of the monolayer appear shifted by less than 0.2 eV toward lower energies, which is attributed to screening of the core holes by the underlying metal substrate. A similar effect was also observed for the C1s and F1s photoelectron core lines of mono- and multilayer films of PFP.¹⁸ However, only a very small broadening ($\sim 0.1 \text{ eV}$) of the NEXAFS resonances occurs (cf. Figure 5d) in contrast to PFP adsorbed on Cu(100), where the fine structure of the π^* resonances is no longer separated.⁴⁷ This finding reflects the absence of any distinct modification of the unoccupied molecular orbitals of PFP due to chemical interaction with the underlying silver substrate. This is remarkable since for monolayer films of the nonfluorinated pentacene adsorbed on Ag(111) and even on Au(111), a substantial broadening of the π^* resonances was found.^{53,54} It indicates an almost pure van der Waals type interaction with the silver substrate, which is in line with a rather large molecule–substrate distance of 3.16 \AA derived from XSW measurements.¹⁹ The quantitative analysis of the dichroism of the PFP monolayer yields a tilt angle of $\alpha = 8 \pm 6^\circ$, which corroborates the planar adsorption on Ag(111) concluded before on the basis of XSW and low temperature STM data.^{17–19}

Additional NEXAFS measurements that were carried out for a PFP monolayer after cooling the sample down to 75 K revealed no noticeable change in the spectra, neither in peak position and width nor in dichroism (spectra not shown). This finding thus indicates that the ordered–disordered transition is not accompanied by a noticeable molecular tilting.

DISCUSSION

By combining temperature dependent 2PPE, LEED, and NEXAFS measurements, we observe a structural phase transition of a nominal PFP monolayer on Ag(111). At low temperatures an ordered crystalline phase with a (6×3) structure occurs, which transforms into a disordered phase of diffusing molecules at room temperature. This reversible transition proceeds in a

rather small temperature regime between 130 and 160 K . NEXAFS data reveal no orientational modification and yield an almost planar adsorption geometry for all phases. In addition to the two PFP related peaks (A and B), the 2PPE spectra recorded for the ordered crystalline phase show a distinct signal from the ($n = 1$) image-potential state of the bare Ag(111) surface. This signal is a clear indication for the presence of uncovered surface regions and vanishes upon heating as the crystalline ordering of the adlayer is lost. This indicates a redistribution of larger uncovered regions at low temperature toward plenty but smaller voids at elevated temperatures as schematically shown in Figure 6. From the intensity of the ($n = 1$) signal relative to that of the clean Ag(111) surface, we estimate that about 30% of the silver substrate remains uncovered. This implies that the preparation of a PFP monolayer by thermal desorption of multilayers actually does not lead to a closed adlayer.

Disordered adlayers are common phenomena for inert, mostly nonpolar polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) adsorbed on weakly corrugated single crystal surfaces. So far, disorder–order transitions have been observed mostly in coverage dependent studies where a steric ordering of flat lying molecules according to their molecular van der Waals dimensions only occurs upon completion of a densely packed monolayer.^{55–60} Only a few studies reveal a temperature dependence of such transitions in (sub)monolayer films.^{10,13,14,61} Structural transitions have also been found upon melting of saturated monolayers of alkanes.^{62,63} In that case, it was demonstrated that the structural changes are accompanied by the formation of conformational defects (gauche defects), which do not occur in the rigid acenes.

Condensation of an ordered monolayer at low temperature and formation of a disordered adlayer at room temperature were also reported for pentacene on Ag(111) but with an at least 50 K higher transition temperature.¹⁴ Interestingly, in contrast to PFP, which is only weakly adsorbed on Ag(111), the nonfluorinated analogue is chemisorbed on that surface. This leads to a distinct broadening of the NEXAFS resonances and enhanced thermal stability of a monolayer up to more than 500 K .⁵³ The comparison with PFP indicates that the corrugation of the substrate holding potential, which is decisive for diffusion, apparently is quite low for both molecules despite a different desorption behavior. At this point, it is important to stress that on Ag(111), a direct comparison of the adsorption energy of PEN and PFP monolayers based on thermal desorption spectroscopy is impossible. The sharper NEXAFS resonances clearly indicate a weaker molecule–substrate interaction for PFP, hence, suggesting a lower hypothetical activation energy for desorption. However, because of a competing pathway of chemical decomposition of the fluorinated compound, an intact desorption does not proceed. Therefore, the activation energy for desorption cannot be measured. Planar, extended aromatic molecules experience a rather low corrugation potential on metal substrates due to simultaneous interaction between different parts of the adsorbed molecule and the surface. This effect is particularly pronounced for the absence of any geometrical match between the aromatic ring diameter ($\sim 2.5 \text{ \AA}$)⁶⁴ and the nearest neighbor distance of the underlying silver substrate (2.89 \AA).

In many cases, organic molecules are stronger bound to metal surfaces than in multilayer films. This has been utilized to prepare defined monolayer films by selective thermal desorption of excessive multilayers. By contrast, this approach is not applicable in the case of weakly interacting substrates such as, e.g., SiO_2 or graphite.^{65,66} Apparently, this strategy is also of limited use for

preparation of densely packed monolayers of molecules with pronounced form-anisotropy adsorbed on substrates with low corrugation. In that case, competing diffusion and entropic effects favor the formation of disordered adlayers at elevated temperature. Upon subsequent cooling, the molecular motion is frozen out, and densely packed crystalline regions are formed, which coexist with uncovered regions of the substrate as depicted schematically in Figure 6. In principle, such an incomplete film can be backfilled by additional dosing as shown in Figure 3. However, this approach may lead to unwanted bi- or multilayer growth, hence again requiring an annealing step. Interestingly, this annealing step leads back to an incomplete monolayer. Therefore, the preparation of a saturated densely packed monolayer of such anisotropic molecules on weakly corrugated substrates appears to be virtually impossible. Instead, either a less densely packed monolayer is achieved or multilayer islands are present.

CONCLUSION

In conclusion, we find a temperature dependent structural transition of the PFP monolayer adsorbed on Ag(111). Between 130 and 160 K, the adsorbed PFP undergoes a change from the low-temperature densely packed crystalline phase, that coexists with bare Ag(111) regions, to a disordered phase of diffusing molecules. This finding explains why previous studies have not been able to image such PFP monolayers at room temperature by means of STM.^{17,18} Moreover, it highlights a fundamental problem of preparing densely packed adlayers by thermal desorption of multilayer films. In the case of shape anisotropic molecules adsorbed on weakly corrugated substrates, diffusion hampers a dense packing and could favor interdiffusion of molecules from the first to higher layers. Structural transitions, as observed in the case of PFP on Ag(111), are important in particular for a controlled preparation of heterostructures. For disordered template layers with highly mobile molecules, interdiffusion may lead to undefined interface structures. Since the film geometry is decisive for the interfacial electronic structure, studies of charge transfer dynamics have to consider not only the crystal structure determined at low temperatures but also coverage and temperature dependent effects.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: Gregor.Witte@physik.uni-marburg.de (G.W.); Hoefer@physik.uni-marburg.de (U.H.).

ACKNOWLEDGMENT

It is a pleasure to thank Jan Götzen and Martin Galbraith for helpful remarks and inspiring discussions. We acknowledge the Helmholtz-Zentrum Berlin-Electron storage ring BESSY II for provision of synchrotron radiation at beamline HE-SGM and travel support. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through GK790, Ikerbasque foundation, and by Friedrich-Ebert-Stiftung (T.B.) is also gratefully acknowledged.

REFERENCES

- (1) Hill, I. G.; Rajagopal, A.; Kahn, A.; Hu, Y. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 662–64.
- (2) Ueno, N.; Kera, S. *Prog. Surf. Sci.* **2008**, *83*, 490–557.

- (3) Scott, J. C. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2003**, *21*, 521–31.
- (4) Koch, N. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 184008.
- (5) Zhu, X. Y. *Surf. Sci. Rep.* **2004**, *56*, 1–83.
- (6) Temirov, R.; Soubatch, S.; Luican, A.; Tautz, F. S. *Nature* **2006**, *444*, 350–53.
- (7) Schwalb, C. H.; Sachs, S.; Marks, M.; Schöll, A.; Reinert, F.; Umbach, E.; Höfer, U. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 146801.
- (8) Kilian, L.; Hauschild, A.; Temirov, R.; Soubatch, S.; Schöll, A.; Bendounan, A.; Reinert, F.; Lee, T. L.; Tautz, F. S.; Sokolowski, M.; Umbach, E. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 136103.
- (9) Yamane, H.; Kanai, K.; Ouchi, Y.; Ueno, N.; Seki, K. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, *174*, 28–34.
- (10) Schöll, A.; Kilian, L.; Zou, Y.; Ziroff, J.; Hame, S.; Reinert, F.; Umbach, E.; Fink, R. H. *Science* **2010**, *329*, 303–05.
- (11) Yang, A.; Shipman, S. T.; Garrett-Roe, S.; Johns, J.; Strader, M.; Szymanski, P.; Muller, E.; Harris, C. J. *Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2506–13.
- (12) Marks, M.; Zaitsev, N. L.; Schmidt, B.; Schwalb, C. H.; Schöll, A.; Nechaev, I. A.; Echenique, P. M.; Chulkov, E. V.; Höfer, U. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 081301.
- (13) Stadler, C.; Hansen, S.; Kröger, I.; Kumpf, C.; Umbach, E. *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 153–58.
- (14) Dougherty, D. B.; Jin, W.; Cullen, W. G.; Reutt-Robey, J. E.; Robey, S. W. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20334–39.
- (15) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–40.
- (16) Ruiz, R.; Choudhary, D.; Nickel, B.; Toccoli, T.; Chang, K. C.; Mayer, A. C.; Clancy, P.; Blakely, J. M.; Headrick, R. L.; Iannotta, S.; Malliaras, G. G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4497–4508.
- (17) Wong, S. L.; Huang, H.; Huang, Y. L.; Wang, Y. Z.; Gao, X. Y.; Suzuki, T.; Chen, W.; Wee, A. T. S. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9356–61.
- (18) Götzen, J.; Schwalb, C. H.; Schmidt, C.; Mette, G.; Höfer, U.; Witte, G. *Langmuir* **2011**, *27*, 993.
- (19) Duhm, S.; Hosoumi, S.; Salzmann, I.; Gerlach, A.; Oehzelt, M.; Wedl, B.; Lee, T. L.; Schreiber, F.; Koch, N.; Ueno, N.; Kera, S. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 045418.
- (20) Toyoda, K.; Hamada, I.; Lee, K.; Yanagisawa, S.; Morikawa, Y. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5767–72.
- (21) Ge, N. H.; Wong, C. M.; Lingle, R. L.; McNeill, J. D.; Gaffney, K. J.; Harris, C. B. *Science* **1998**, *279*, 202–05.
- (22) Velic, D.; Hotzel, A.; Wolf, M.; Ertl, G. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9155–65.
- (23) Petek, H.; Weida, M. J.; Nagano, H.; Ogawa, S. *Science* **2000**, *288*, 1402–04.
- (24) Cinchetti, M.; Heimer, K.; Wüstenberg, J.; Andreyev, O.; Bauer, M.; Lach, S.; Ziegler, C.; Gao, Y.; Aeschlimann, M. *Nat. Mater.* **2008**, *10*, 1.
- (25) Rohleder, M.; Berthold, W.; Gädde, J.; Höfer, U. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 017401.
- (26) Muntwiler, M.; Yang, Q.; Tisdale, W. A.; Zhu, X. Y. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 196403.
- (27) Stähler, J.; Gahl, C.; Bovensiepen, U.; Wolf, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9637–44.
- (28) Hagen, S.; Luo, Y.; Haag, R.; Wolf, M.; Tegeder, P. *New J. Phys.* **2010**, *12*, 125022.
- (29) Shibuta, M.; Yamamoto, K.; Miyakubo, K.; Yamada, T.; Munakata, T. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 115426.
- (30) Echenique, P. M.; Pendry, J. B. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1978**, *11*, 2065–75.
- (31) Giesen, K.; Hage, F.; Himpel, F. J.; Riess, H. J.; Steinmann, W. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 300–03.
- (32) Höfer, U.; Shumay, I. L.; Reuß, C.; Thomann, U.; Wallauer, W.; Fauster, T. *Science* **1997**, *277*, 1480–1482.
- (33) Harris, C. B.; Ge, N. H.; Lingle, R. L.; McNeill, J. D.; Wong, C. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 711–44.
- (34) Hotzel, A.; Ishioka, K.; Knoesel, E.; Wolf, M.; Ertl, G. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 271–77.
- (35) Reuß, C.; Shumay, I. L.; Thomann, U.; Kutschera, M.; Weinelt, M.; Fauster, T.; Höfer, U. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 153–156.

- (36) Gütde, J.; Berthold, W.; Höfer, U. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4261–4280.
- (37) Schwalb, C. H.; Marks, M.; Sachs, S.; Schöll, A.; Umbach, E.; Höfer, U. *Eur. J. Phys. B* **2010**, *75*, 23.
- (38) Muller, E. A.; Johns, J. E.; Caplins, B. W.; Harris, C. B. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 165422.
- (39) Fischer, R.; Schuppler, S.; Fischer, N.; Fauster, T.; Steinmann, W. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 654–57.
- (40) Berthold, W.; Feulner, P.; Höfer, U. *Surf. Sci.* **2004**, *548*, L13.
- (41) Sachs, S.; Schwalb, C. H.; Marks, M.; Schöll, A.; Reinert, F.; Umbach, E.; Höfer, U. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144701.
- (42) Lukas, S.; Söhnchen, S.; Witte, G.; Wöll, C. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 266–270.
- (43) Pontius, N.; Sametoglu, V.; Petek, H. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 115105.
- (44) Marks, M.; Schwalb, C. H.; Schubert, K.; Gütde, J.; Höfer, U. *Phys. Rev. B* **2012**, *84*, 245402.
- (45) Shumay, I. L.; Höfer, U.; Thomann, U.; Reuß, C.; Wallauer, W.; Fauster, T. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 13974–13981.
- (46) Knoesel, E.; Hotzel, A.; Wolf, M. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *88*, 577–84.
- (47) de Oteyza, D. G.; Wakayama, Y.; Liu, X.; Yang, W.; Cook, P. L.; Himpel, F. J.; Ortega, J. E. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *490*, 54–57.
- (48) Kowarik, S.; Broch, K.; Hinderhofer, A.; Schwartzberg, A.; Osso, J. O.; Kilcoyne, D.; Schreiber, F.; Leone, S. R. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13061–67.
- (49) Alagia, M.; Baldacchini, C.; Betti, M. G.; Bussolotti, F.; Carravetta, V.; Ekstrom, U.; Mariani, C.; Stranges, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 124305.
- (50) Robin, M. B.; Ishii, I.; McLaren, R.; Hitchcock, A. P. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1988**, *47*, 53–92.
- (51) Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy*; Springer: Berlin, Germany, 1992.
- (52) Kowarik, S.; Gerlach, A.; Hinderhofer, A.; Milita, S.; Borgatti, F.; Zontone, F.; Suzuki, T.; Biscarini, F.; Schreiber, F. *Phys. Status Solidi RRL* **2008**, *2*, 120–22.
- (53) Käfer, D.; Witte, G. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 376–83.
- (54) Käfer, D.; Ruppel, L.; Witte, G. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 085309.
- (55) Eremitchenko, M.; Temirov, R.; Bauer, D.; Schaefer, J. A.; Tautz, F. S. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 115430.
- (56) Seidel, C.; Ellerbrake, R.; Gross, L.; Fuchs, H. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195418.
- (57) Manandhar, K.; Parkinson, B. A. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15394–402.
- (58) Chizhov, I.; Scoles, G.; Kahn, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 4358–61.
- (59) Langner, A.; Hauschild, A.; Fahrenholz, S.; Sokolowski, M. *Surf. Sci.* **2005**, *574*, 153–165.
- (60) Soubatch, S.; Temirov, R.; Tautz, F. S. *Phys. Status Solidi A* **2008**, *205*, 511.
- (61) Stadtmüller, B.; Kröger, I.; Reinert, F.; Kumpf, C. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 085416.
- (62) Fuhrmann, D.; Wöll, C. *Surf. Sci.* **1997**, *377*, 544.
- (63) Hansen, F. Y.; Herwig, K. W.; Matthies, B.; Taub, H. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2362–2365.
- (64) Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138–8140.
- (65) Käfer, D.; Wöll, C.; Witte, G. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2009**, *95*, 273–284.
- (66) Götzen, J.; Käfer, D.; Wöll, C.; Witte, G. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 085440.

Substrate induced thermal decomposition of perfluoro-pentacene thin films on the coinage metals

Christian Schmidt^a, Tobias Breuer^a, Stefan Wippermann^b, Wolf Gero Schmidt^c and Gregor Witte^{*a}

Received Xth XXXXXXXXXX 20XX, Accepted Xth XXXXXXXXXX 20XX

First published on the web Xth XXXXXXXXXX 200X

DOI: 10.1039/b000000x

The thermal and chemical stability of perfluoropentacene (PFP) thin films grown by organic molecular beam deposition onto the (111)-oriented surfaces of the coinage metals copper, silver and gold have been studied by means of temperature dependent X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS). Under vacuum conditions PFP multilayers are completely desorbed at 425 K while molecules in contact with the Au(111) surface remain intact up to 500 K. By contrast, PFP that is in contact with Cu(111) is distinctly distorted and becomes partially defluorinated already upon thermal desorption of multilayers. A pronounced defluorination of PFP also takes place on Ag(111) at temperatures around 440 K while further heating causes a complete cracking and defluorination. Additional measurements carried out on a regularly stepped silver surface demonstrate that steps are active sites that promote defluorination already at lower temperatures. Van der Waals corrected density-functional (DFT-D) calculations show that PFP, though being weakly adsorbed on all three metal surfaces, exhibits a reduced energy barrier for defluorination, in particular on copper and silver, thus reflecting their catalytic activity. The calculations reveal further that defluorinated molecules are covalently bound to the substrate, leading to a notable bending of the molecular backbone. The present study highlights the importance of also considering chemical reactions when theoretically analyzing molecule/metal interactions and indicates that fluorinated aromatic molecules, though offering interesting electronic properties, actually exhibit a limited stability in contact with some electrode surfaces like silver due to catalytic effects.

1 Introduction

The promising potential of organic electronic applications has triggered considerable research activities aiming at the synthesis of new organic semiconductor (OSC) materials with improved properties.^{1,2} In addition to enhanced charge carrier mobility, also improved chemical stability is an important issue since most OSCs exhibit a low threshold for oxidation, leading to a notable degradation at ambient conditions.^{3–5} One strategy to avoid such parasitic reactions is based on fluorination of the organic compound, which not only suppresses oxidation, but also makes OSC films more hydrophobic, such that additional capping might be redundant⁶. Recently, this approach was also applied to larger acenes such as pentacene (PEN) by the synthesis of perfluoro-pentacene⁷ (PFP, Fig. 1a). It was further shown that perfluorination also affects the charge carrier polarity, rendering PFP an interesting n-type OSC.

Another aspect of key importance for the successful realiza-

tion of organic electronic devices is the interaction between OSCs and metals, since it determines the resulting injection barrier of charge carriers at electrodes. Regarding the interaction between PFP and the (111) surfaces of the coinage metals Cu, Ag and Au the work function change and adsorption geometry have been studied by means of UPS and XSW.^{8–10} In all cases the vertical adsorption distance between the aromatic plane and the metal surface was found to be about 0.5 Å larger than for the non-fluorinated PEN, while the work function reduction is distinctly smaller than for PEN. These findings have also been obtained in a recent density functional theory study and were attributed to a pronounced Pauli repulsion due to the high electron density of the fluorine atoms.¹¹ Because of the supposed stability of PFP only little attention has yet been paid to the thermal and chemical stability of PFP layers adsorbed on metals. Interestingly though, evidence for partial decomposition of PFP on copper above room temperature was reported,⁹ while PEN monolayers adsorbed on Cu(110) can be heated up to 600 K without any noticeable degradation.¹² Similarly surprising was our recent finding that thermal induced decomposition of PFP on Ag(111) occurs already below 450 K.¹³ This suggests that on Ag(111) PFP is actually *less* stable than the non-fluorinated analog which was found to desorb *intactly* at 550 K from Ag(111).¹⁴ Even more surprising is the behavior found for smaller fluoroacenes such as perfluoro-

^a Molekulare Festkörperphysik, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany. Fax: +49-642128-21380; Tel: +49-642128-21384; E-mail: gregor.witte@physik.uni-marburg.de

^b University of California, Department of Chemistry, One Shields Avenue, Davis, CA 95616, USA

^c Lehrstuhl für Theoretische Physik, Universität Paderborn, D-33095 Paderborn, Germany.

benzene. In that case, a decomposition of molecular adlayers is reported upon heating on polycrystalline silver substrates¹⁵, while an intact desorption is found for Cu(111).¹⁶ This is counterintuitive since copper is the more reactive metal, which demonstrates a lack of understanding of the chemical interaction of fluoroacenes and metal surfaces.

As these findings challenge the general concept of fluorinated OSCs, we believe a systematical study to be very important. Therefore, we have studied the thermal stability of PFP adsorbed on the coinage metal surfaces Cu(111), Ag(111), and Au(111) by means of temperature dependent X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Particular attention was paid to possible radiation damages, as well as to the influence of defects like surface steps. The latter was achieved by additionally considering a vicinal silver Ag(221) surface. To understand the underlying mechanism of the observed decomposition, we performed total-energy calculations based on density-functional theory. By calculating a potential energy surface for chemical reactions, possible reaction pathways for the decomposition, as well as belonging energy barriers were derived.

2 Methodology

2.1 Experimental

All measurements were carried out at the HE-SGM dipole beamline at the synchrotron storage ring facility BESSY II in Berlin (Germany). The X-ray photoemission spectra were recorded using a hemispherical electron energy analyzer (Scienta R3000) with typical pass energies of 100 eV and photon energies between 500 eV and 880 eV depending on the substrate and the studied region (C1s or F1s). To provide a precise energy calibration the XPS binding energies have been referenced to characteristic substrate peaks of the various samples (Au 4f_{7/2} 84.0 eV, Ag 3d_{5/2} 368.1 eV, Cu 3p_{3/2} 75.0 eV)¹⁷ which have been measured simultaneously. Carbon edge NEXAFS spectra were recorded by measuring the secondary electron yield as a function of photon energy of the linearly polarized (polarization factor 91%) incident synchrotron light. The exit slit of the grating monochromator was chosen such that an energy resolution of about 300 meV was achieved. To enhance surface sensitivity a retarding field of -150 eV was applied to the entrance grid of the channel plate detector (*partial electron yield*). To calibrate the absolute energy scale of the NEXAFS spectra, a simultaneously recorded signal of the photocurrent from a carbon coated gold grid in the incident beam was used which exhibits a sharp resonance at 284.9 eV. All NEXAFS raw data have been normalized with respect to the incident photon flux and the transmission characteristic of the clean substrate was considered. Different types of metal substrates have been examined in

the present experiments. While a Cu(111) and a Ag(221) single crystal were used, the Au(111) and Ag(111) samples consist of 150 nm metal films epitaxially grown on freshly cleaved mica substrates under UHV conditions. All samples were prepared in situ by repeated sputtering and annealing procedures providing sharp LEED pattern and carbon free XP-spectra. All perfluoropentacene (PFP, Kanto Denka Kogyo, purity > 99%) films were deposited onto the various substrates at room temperature from a Knudsen cell at a typical growth rate of 10 Å/min, which was monitored by quartz microbalance. To suppress disturbing signatures from multilayer films and to prepare a nominal monolayer, at first 10 nm PFP were deposited and subsequently excess multilayers were thermally desorbed by carefully heating the samples to about 410–430 K. The occurrence of multilayer desorption is accompanied by a sudden disappearance of the matt shimmer due to diffuse reflexion from multilayer islands and a reappearance of metallic luster. Note that this procedure results in an *nominal monolayer*, which does not necessarily equal a *densely packed layer*.¹⁸

2.2 Computational

The total-energy calculations are performed using the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP)¹⁹ and employing the PW91 functional²⁰ for the generalized gradient approximation to the electron exchange and correlation (XC) energy. The electron-ion interaction is described by the projector-augmented wave method²¹, which allows for a relatively moderate energy cutoff of 400 eV for the plane-wave basis. The adsystem was modeled by periodically repeated supercells, containing 6 atomic coinage metal layers arranged in a (7×4) translational symmetry, the adsorbed molecules and a vacuum region of 15 Å. The calculations were performed using the equilibrium lattice constants that we determined to be 3.63, 4.17, and 4.19 Å for Cu, Ag, and Au, respectively. Brillouin zone integrations are restricted to the Γ point. The smearing of the electronic states is performed with the Methfessel-Paxton scheme of the first order with a width of 0.2 eV.

The accurate modeling of loosely bonded adsorbates is a major challenge for density-functional theory (DFT), because the currently used XC energy functionals do not properly describe the long-range vdW interactions^{22–27}. In order to account approximately for dispersion interactions, we use a semi-empirical, so-called DFT-D scheme^{28,29} based on the London dispersion formula. Reuter and co-workers²⁵ compared adsorption energies calculated within various DFT-D schemes for the adsorption of benzene on coinage metal (111) surfaces with experimental data and concluded that the approach by Ortmann *et al.*^{28,29} – the one which is used in the following – provides results in the “*right ballpark and could even be semiquantitative*”. Similar conclusions can be drawn

from benchmark calculations by Blügel's group²⁴ for a variety of small, π -conjugated molecules adsorbed on Ag(110). In these calculations the approximate treatment of dispersion interactions with DFT-D was compared with a more realistic vdW density-functional (vdW-DF) approach³⁰. It turned out that - depending on the molecule - the calculated total adsorption energies differ by 50 - 200 meV. Relative energy differences calculated within either scheme agree within 30 - 120 meV. It should be borne in mind, however, that vdW-DF is an approximation as well, see, e.g. results in^{27,31}. Altogether one has to state that the accurate description of dispersion forces for complex systems is not satisfactorily solved yet²⁶. Still, since we are primarily interested in energy differences calculated for identical molecules with similar adsorption geometries on different coinage metal (111) surfaces, the present DFT-D scheme is expected to be sufficiently accurate to allow for valid conclusions.

3 Results

3.1 XPS

The thermal stability of PFP monolayer films adsorbed on (111) surfaces of the three coinage metals gold, silver and copper was at first characterized by means of temperature dependent XPS measurements. This offers a quantitative analysis of the film composition and thus enables monitoring of desorption and chemical alteration processes. To begin with, XP spectra were recorded for a 70 nm PFP film deposited onto SiO₂ to provide bulk-like reference spectra of PFP without any chemical substrate interaction, which are virtually identical to those obtained for multilayer films on gold. As shown in Fig. 1b) the C1s signal is split into two peaks according to the different chemical environment of carbon atoms within the molecules.^{9,32} The signal at a binding energy of 286.0 eV corresponds to the inner-ring-carbon, only bound to neighboring carbon atoms, C(C), while the second, more intense peak at 287.5 eV is due to carbon atoms bond to fluorine, C(F). We note that the two sub-components exhibit a different peak width (C(C): 0.71eV, C(F): 0.86eV), which can be related to slight variations of the chemical shift of C(F) atoms according to different fluorine coordination of their next nearest carbon atoms. As depicted in Fig. 1a) this leads to a presence of four different carbon species, [C(C), C(F) surrounded by two C(C), C(F) surrounded by C(C) and C(F), and C(F) surrounded by two C(F)] with a multiplicity ratio of (8:6:4:4). Since the different C(F) species could not be separated in the present data they were merged and treated as one effective C(F) peak for the analysis of the stoichiometry. The quantitative analysis of the C(C) and C(F) peak areas yields a ratio of 4:7 as expected for PFP. In addition, a rather weak but distinct shoulder appears in the C1s region at a binding energy of 289.2 eV (indi-

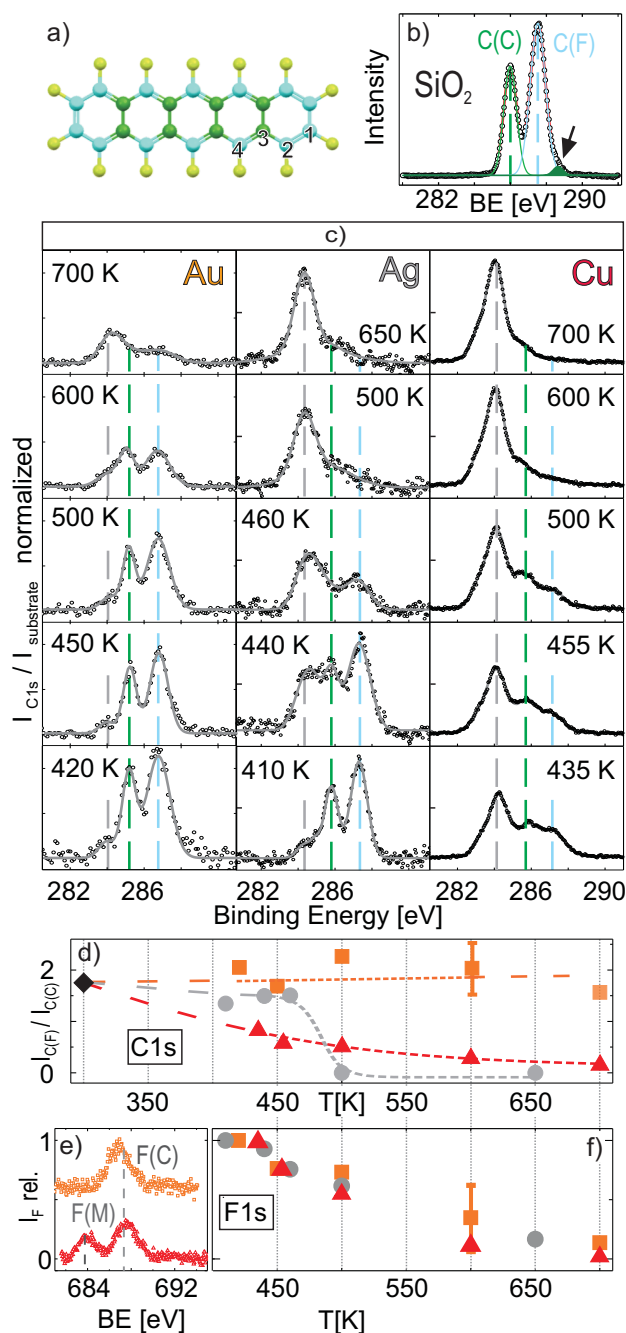


Fig. 1 Summary of XPS data obtained for PFP films. Panel b) displays the C1s region of a 70 nm PFP film on SiO₂ exhibiting two carbon species, C(C) and C(F), according to their chemical coordination within the molecule as depicted in a). Panel c) displays the thermal evolution of XP-spectra of PFP monolayer films on the three metal surfaces (Au: orange, Ag: grey, Cu: red) together with d) the ratio of the carbon species C(F) and C(C). F1s spectra shown in e) revealed only one species on gold, F(C), while on copper also second species F(M) was found. The thermal evolution of the F(C) intensities is shown in f).

cated by black arrow in Fig. 1b) which is attributed to a shake-up satellite. Since it remains unclear whether this signal originates from the C(F) or C(C) peak, the corresponding energy loss amounts to 1.1 eV or 2.7 eV, respectively. Note that these energies differ from the lowest excitation at 1.75 eV found in optical absorption spectra of PFP films.^{33,34} A similar situation has been reported by Rocco et al.³⁵ for non-fluorinated acenes where the energy loss of shake-up satellites is smaller than the optical HOMO-LUMO band gaps, which might be attributed to the different band gap of the final ionic state formed in the photoemission process.

To examine the thermal stability of PFP monolayer films on the different coinage metals, the samples were in each case heated with a rate of approximately 1 K s^{-1} to the denoted temperature before the belonging XP spectra were acquired during cooldown. Fig. 1c) compares the thermal evolution of the C1s signal. The C1s signals of PFP monolayers on Ag(111) and Au(111) resemble the bulk data, except from a core-hole screening shift due to the underlying metal of about -0.7 eV , which was also found earlier.^{13,32} By contrast, the PFP monolayer on Cu(111) prepared by briefly heating the sample to 435 K exhibits a new, dominating carbon signal around 284 eV (indicated by dashed grey line). This binding energy indicates the presence of a non-fluorinated carbon species, while the broad peak width hampers a clear distinction between aliphatic or aromatic species which are energetically rather similar. A similar species appears on the Ag(111) surface after heating the PFP adlayer to 440 K where it becomes dominating at 460 K and above. We note that hydrocarbonaceous contributions were observed earlier for PFP films on metals and had been attributed to contaminations or decomposition reactions at surface defects^{9,32}.

Since surface defects may have significant effects, they will be discussed separately, but first we will focus on the spectral evolution as a function of annealing temperature. For a quantitative analysis of the temperature depended XPS measurements the areas of the C(C) and C(F) peaks have been determined after a background subtraction and normalization to the intensity of the substrate peak measured in the same step to eliminate the influence of varying photon flux. Fig. 1d) compares the thermal evolution of the intensity ratios $I_{\text{C(F)}}/I_{\text{C(C)}}$ of PFP monolayers on the various metal substrates. The black diamond at 300 K represents the ratio found for the undisturbed bulk reference film (cf. Fig. 1b). At temperatures between 400 K and 460 K the $I_{\text{C(F)}}/I_{\text{C(C)}}$ signal ratio obtained for PFP films on silver and gold well corresponds to the stoichiometry of PFP within the experimental error. By contrast, the PFP molecules on copper exhibit a distinct reduction of the fluorinated carbon species and the $I_{\text{C(F)}}/I_{\text{C(C)}}$ ratio decays continuously with increasing temperature. Above 460 K also the progression of the $I_{\text{C(F)}}/I_{\text{C(C)}}$ ratio on the noble metals differs. As indicated in our previous study¹³, where a laboratory X-ray

source was used, massive decomposition of PFP molecules on Ag(111) occurs already slightly above the multilayer desorption temperature[‡]. By contrast, the $I_{\text{C(F)}}/I_{\text{C(C)}}$ ratio does not significantly change for a PFP monolayer on gold upon heating though the total carbon intensity decreases which suggests a partial desorption of intact molecules. Only after annealing at 700 K a small carbonaceous signal of non-fluorinated species arises, which might be attributed to molecular decomposition occurring at defects or to contaminations diffusing from the sample holder. Note, that due to the low intensity caused by thermal desorption, the ratio given in Fig. 1d) for the last data point is poorly defined. The temperature dependent XPS measurements thus indicate a decomposition of PFP on Cu and Ag, while intact desorption dominates on Au.

In addition, F1s spectra were recorded after every heating step. The quantitative analysis of the peak intensity yields a continuous decrease with increasing temperature for all metals as shown in Fig. 1f). A typical F1s spectrum of a heated PFP monolayer (450 K) on Au(111) is shown in Fig. 1e), which exhibits only one fluorine species, F(C), as expected from the molecular structure. By contrast, on Cu(111) an additional fluorine species arises upon heating (best visible in the 600 K spectrum shown in Fig. 1e)) which we assign to copperfluoride, F(M).¹⁷

3.2 NEXAFS

In a next step, temperature dependent carbon edge X-ray absorption measurements were carried out, which allow for determination of the position of unoccupied molecular electronic levels. This information enables the chemical distinction between aromatic and aliphatic units and can be used to complement the XPS data in order to understand the different thermal stability of PFP on the various metals. Moreover, the dichroism of the NEXAFS signatures yields additional information about the orientational ordering of the adsorbed molecules.³⁶ The top panel of Fig. 2 shows a typical normalized C1s NEXAFS spectrum of a PFP multilayer film on SiO₂ that was recorded at an incident angle of $\theta = 55^\circ$ of the field vector \vec{E} relative to the surface normal. Based on our previous analysis¹⁸ the first four peaks (285.3 eV, 286.2 eV, 286.8 eV, 288.3 eV) can be assigned to excitations of C1s electrons into unoccupied π^* orbitals, while the other resonances appear at energies larger than the continuum step (indicated in the NEXAFS spectrum at 450 K on Au(111) in Fig. 2b) and therefore can be attributed to σ^* resonances or Rydberg states. The sharp π^* resonances also appear for PFP monolayers on Au(111) and Ag(111) in the spectra taken at grazing

‡ This refers to the temperature at which multilayers have desorbed during our heating protocol. We note that the process is thermally activated and occurs in a non-equilibrium situation under UHV conditions so that a real desorption temperature is not precisely defined

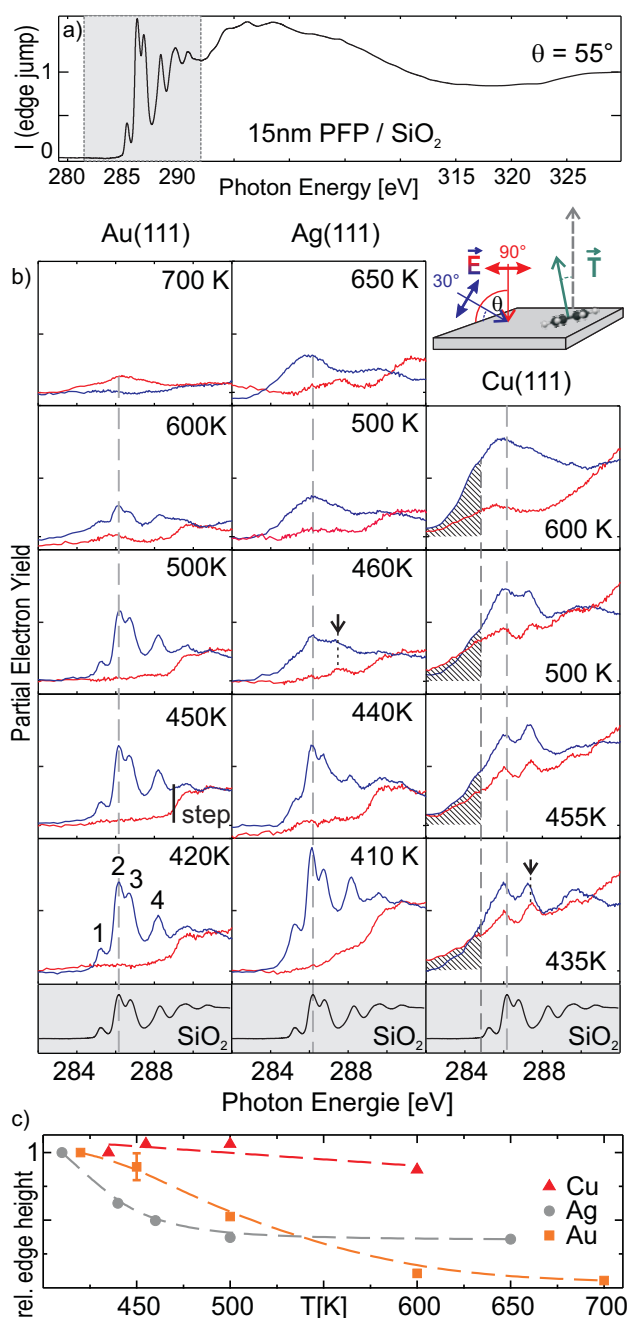


Fig. 2 Series of carbon edge NEXAFS spectra of PFP films: a) full spectrum of a 15 nm thick multilayer on SiO₂ that is used as reference, together with b) enlarged spectra of the π^* -region for PFP monolayers on the three metal surfaces recorded after applying different heating steps. For comparison the relaxation-shift corrected π^* -region of the reference spectrum a) is also shown in the bottom row. The experimental geometry illustrating the colour code and the transition dipole moment of vector type π^* orbitals are depicted in the upper right. Panel c) shows the thermal evolution of the height of the carbon edge jump relative to that after the first heating step (i.e. nominal monolayer).

incidence ($\theta = 30^\circ$, blue curves). This indicates the absence of any distinct modification of unoccupied molecular orbitals of PFP due to chemical interaction with the underlying noble metal and suggests an almost van der Waals (vdW) type interaction. Note that this behaviour is in pronounced difference to the adsorption of the non-fluorinated pentacene, where a substantial broadening of the π^* resonances was found for monolayers on Au(111) and Ag(111).^{14,37} For PFP only a small relaxational shift of about 0.2 eV occurs between NEXAFS data of multi- and monolayer films, due to the underlying metal substrate. Note, that this small final state effect differs from the larger core-hole screening effect found in XPS (0.7 eV – 1.15 eV.³²) To simplify a comparison with NEXAFS data of the monolayer films, the PFP bulk spectra shown in the bottom row in Fig. 2 have been shifted in each case to compensate this relaxation. NEXAFS spectra of a PFP monolayer on the noble metals taken at normal incidence ($\theta = 90^\circ$, red curves) reveal no π^* resonances, hence showing a pronounced dichroism which reflects a flat lying adsorption geometry (for a quantitative analysis see Marks et al. Ref.¹⁸). Fig. 2 shows further a series of magnified C1s NEXAFS spectra of the π^* region of PFP monolayer films adsorbed on the three metals as a function of the annealing temperature. For each heating step, the NEXAFS spectra were recorded subsequent to the respective XPS measurements. To also provide information about the molecular orientation, the NEXAFS data were taken at normal and grazing incidence. We decided not to normalize the NEXAFS spectra of the heating series with respect to the carbon edge jump. In that way, the peak area of the individual resonances provides a measure of the remaining contribution of a species. Moreover, the height of the carbon edge jump (i.e. difference of intensities at 330 and 270 eV) allows for a quantitative monitoring of the overall carbon coverage (see 2c)) which corroborates the trend obtained in the temperature dependent XPS measurements (cf. Fig. 1d,f)).

In contrast to the noble metal substrates, the PFP monolayer on Cu(111) exhibits a distinctly different NEXAFS signature already after thermal desorption of the excessive multilayer (i.e. the first heating step). Instead of 4 sharp resonances, only one broad resonance around 286 eV remained visible, while the others are smeared out yielding a broad background signal. In addition, a new peak appears in the NEXAFS spectra at 287.3 eV (indicated by black arrow), as well as noticeable intensity at energies lower than the first peak of the PFP bulk spectra (hatched area). Since the latter signals appear only for π^* resonances of non-fluorinated carbon species, they indicate the formation of fluorine-free fragments with C-C double bonds which might coke upon further heating. Moreover, the distinct NEXAFS signatures were not only observed at grazing incidence (blue curves) but also seen at normal incidence (red curves), which reveals a changed dichroism. Though this might indicate a change in the molecular orientation, it should

also be taken into consideration that the molecular orbitals can be distorted due to chemical interaction with the substrate, such that the transition dipole moment, \vec{T} , of the π^* transitions is no longer perpendicular to the aromatic ring plane^{38,39}. Therefore, a quantitative analysis of the tilt angle can be misleading⁴⁰ and was omitted. A similar situation occurs for pentacene monolayers chemisorbed on Cu(110) where a noticeable dichroism was found in the NEXAFS data¹² although the adsorbed molecules are not tilted.⁴¹ Using standing X-ray waves it has been demonstrated that PFP molecules adsorbed on Cu(111) also exhibit a distinct geometrical distortion leading to an upright bending of the fluorine atoms.⁹

Upon further annealing quite different changes appear in the NEXAFS spectra. On Au(111) the distinct signature of the 4 sharp π^* resonances, as well as the pronounced dichroism remain clearly visible up to temperatures of more than 500 K, while resonance intensity and coverage are reduced upon heating above 450 K. This reflects a thermal desorption of entire molecules without noticeable decomposition, which is in line with the findings of the temperature dependent XPS measurements (cf. Fig. 1). Only for temperatures above 600 K an additional, broad peak with an reduced dichroism appears around 286 eV, which might be attributed to a thermally induced fragmentation and coking. In view of the rather high temperature of this process, where virtually all molecules desorbed from the Au(111) surface, this is attributed to a minority of molecules that were more firmly bound to defects. Though almost identical NEXAFS signatures of PFP were found after the first heating step (i.e. preparation of the nominal PFP monolayer) on Au(111) and Ag(111), these films reveal quite different thermal stability. Already after heating to 440 K, a noticeable broadening and intensity reduction of the π^* resonances can be recognized in case of the silver sample. Briefly heating the film only 20 K higher causes a complete disappearance of the fine structure and the appearance of a new peak at 287.3 eV (indicated by the arrow), as found already in the first annealing step on Cu(111). Further heating causes an additional peak broadening, while the NEXAFS spectra still reveal a distinct signal, even when heating to 650 K. The overall carbon coverage decreases, but in contrast to the case of Au(111) firmly bound species are found up to high temperatures for Ag(111). The thermal evolution of NEXAFS spectra of PFP on Cu(111) very much resembles the situation found for Ag(111) at elevated temperatures. Already after the first heating step, the distinct fine structure has disappeared and only a broad π^* resonance around 286 eV is visible besides the new peak at 287.3 eV. Both features remain visible upon heating up to 500 K and perish in a broad but intense NEXAFS signal, which extends also to lower energies than the first resonance of the PFP bulk spectrum (hatched area) after heating to 600 K. Interestingly, the new spectral feature at 287.3 eV always appears when the non-fluorinated C1s signal (at 284 eV)

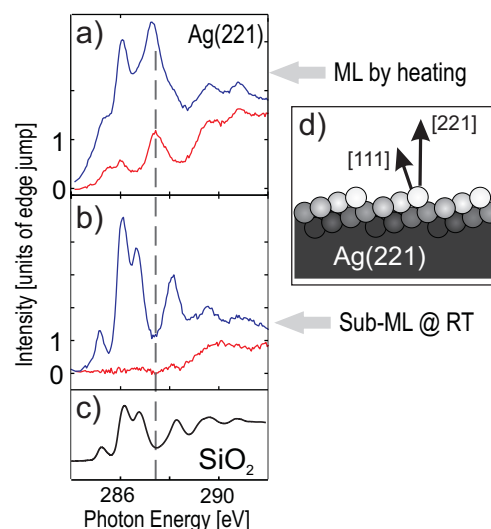


Fig. 3 Effect of surface steps on the thermal decomposition of PFP on a stepped Ag(221) surface of which geometry is drawn schematically in d). Comparison of carbon edge NEXAFS spectra obtained for PFP films on Ag(221), a) prepared by thermal desorption of excessive multilayers at 410 K, and b) submonolayer film produced by deposition of less than 2 Å at RT. Like in Fig. 2 the same color code is used to denote the angles of incidence while a NEXAFS spectrum of PFP on SiO₂ is shown for comparison in c).

occurs and simultaneously the C(C) peak (at 286 eV) is still visible in XPS. As shown in Fig. 2c) the total carbon coverage remains nearly constant on Cu(111), thus indicating that nearly all molecules are firmly bound after defluorination occurring already during heating at 435 K and do not thermally desorb upon further heating.

3.2.1 Defects. The presented XPS and NEXAFS data clearly demonstrate that the stability of PFP monolayer films depends significantly on the supporting metal substrate. In order to also examine the influence of surface defects such as steps on the decomposition of PFP, complementary measurements were carried out for a vicinal silver surface since the reactivity of silver was found to be in between that of gold and copper. In particular a Ag(221) surface was chosen (cf. Fig. 3c) as it provides a high density of well defined monatomic steps. Their lateral separation of 8.7 Å is slightly larger than the molecular width and thus may allow for an aligned adsorption of PFP on the (111) terraces like it was found for PEN on Cu(221).⁴² The corresponding NEXAFS-spectra of a PFP monolayer that had been prepared by heating a multilayer film to 410 K are displayed in Fig. 3a). Like in case of copper, the π^* resonances found in the bulk spectrum are strongly attenuated and broadened, while a distinct new resonance at about 287.3 eV appears, which developed

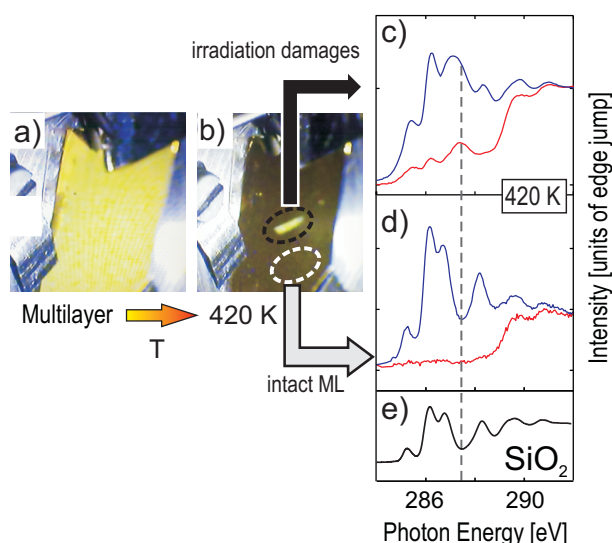


Fig. 4 Radiation damages of PFP multilayers. Photographs a) and b) show an irradiated PFP-multilayer on Au(111) before and after heating. While the intact multilayer thermally desorbs, the irradiated layer remains visible (black ellipse). NEXAFS spectra of such beam damaged areas are shown in c) and are compared to areas which had not been irradiated prior to thermal desorption in d). Like in Fig. 2 the same color code is used to denote the angles of incidence while a NEXAFS spectrum of PFP on SiO_2 is shown for comparison in e).

on the Ag(111) surface only after heating to 460 K. Moreover, in contrast to the PFP film on Ag(111), the dichroism is clearly reduced and the spectral features were also observed at normal incidence (red curve). In order to test, whether this intensity is primarily due to thermal decomposition or simply due to the geometrical inclination of the (111) terraces with respect to the macroscopic (221) surface plane (15.8°), additional measurements were carried out for a submonolayer film of PFP by depositing a nominal thickness of less than 2 \AA without heating prior to data acquisition. As shown in Fig. 3b) the NEXAFS spectra of this preparation again yield 4 distinct sharp π^* resonances with a pronounced dichroism like on the inert Au(111) surface. This clearly demonstrates that the distinct spectral changes found for the PFP monolayer film on Ag(221) prepared by thermal desorption of excessive multilayers are caused by a thermally activated decomposition which is largely promoted by step edges.

3.2.2 Beam damages. Though the photon flux at the used dipole beam line is moderate, possible radiation induced damages always have to be considered when analyzing changes in the NEXAFS signature of organic films^{43–46}. A striking phenomenon which proves the presence of massive beam damages can be observed when comparing the thermal stability of PFP-multilayers with and without former exposure to synchrotron

radiation. Fig. 4a) reveals a photograph of a 22 nm PFP film deposited on Au(111) which appears yellowish due to diffuse scattered light from the rough multilayer film¹³. After XPS and NEXAFS measurements of this film had been carried out, the sample was heated to 420 K in order to prepare a nominal monolayer by desorbing the excessive multilayer. As shown in Fig. 4b), the sample colour is changed except at the position which had been illuminated by the synchrotron light (marked by the dashed black ellipse). XPS spectra that were recorded at this thoroughly illuminated region after the annealing treatment are virtually indistinguishable from measurements taken at the very beginning. However, the belonging peak intensities are distinctly larger than for a monolayer film hence proving the presence of remaining multilayers. This finding indicates an enhanced thermal stability of the irradiated PFP-film and suggests the appearance of a cross-linking process like it was found previously for aromatic SAMs.⁴⁷ Based on the XPS data the stoichiometry of the irradiated films seems to be practically unaffected thus rendering NEXAFS a much more sensitive tool as it probes the unoccupied frontier orbitals. In fact, accompanied NEXAFS data that were recorded at this position after the annealing treatment again show the appearance of the additional resonance at about 287.3 eV (see Fig. 4c) similar to the case of PFP monolayer films on Cu(111) and on Ag(221). Interestingly, the positions of the monolayer film that have not been illuminated before by synchrotron light do not show this new NEXAFS resonance and instead exhibit an undisturbed NEXAFS spectrum as depicted in Fig. 4d). We note further that this spectrum also does not change even when illuminating this spot for more than 30 min, which indicates an enhanced radiation stability of the monolayer compared to PFP multilayers. Additional experiments that were carried out by irradiating multilayer films with synchrotron light with energies of 300 eV and 720 eV revealed no noticeable difference. This finding suggests that the occurring damages are not due to resonant excitations or a direct photon induced process within the molecule but rather can be attributed to secondary electrons excited in the metal substrate underneath.

3.3 Total-energy calculations

A number of plausible starting configurations were probed in order to determine the adsorption geometry of single PFP molecules on the (111) surface of Cu, Ag, and Au. Irrespective of the substrate, PFP is found to only weakly interact with the metal surface. The calculated charge densities do not indicate the formation of covalent bonds or any significant charge transfer between substrate and adsorbate. Rather, the molecules adsorb with a relatively large distance of 3.49, 3.53, and 3.65 \AA above the (111) surface of Cu, Ag, and Au. We calculate adsorption energies ΔE_{ads} of -2.84, -1.74, and -1.56 eV for the three substrates corresponding to the reaction

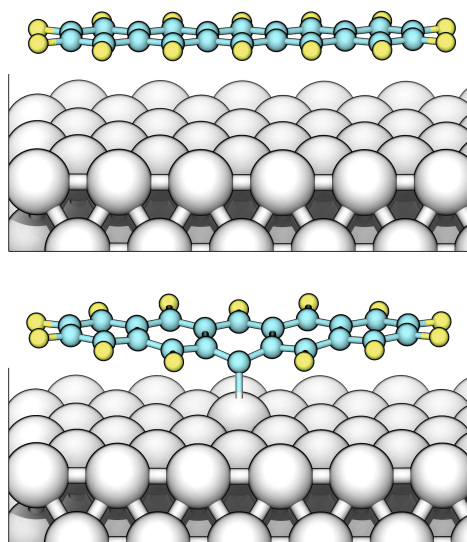
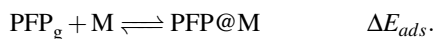
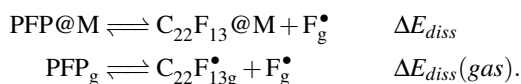


Fig. 5 Calculated geometry of intact (top, $C_{22}F_{14}$) and partly defluorinated (bottom, $C_{22}F_{13}$) PFP adsorbed on the Ag(111) surface.



Previous DFT-D calculations by Toyoda *et al.*¹¹ resulted in respective equilibrium distances of 2.9, 3.2, and 3.2 Å and adsorption energies of -2.17, -2.40, and -2.68 eV for Cu, Ag, and Au. The difference to the present results may partially be related to numerical differences such as the smaller number of layers used to model the substrate in Ref.¹¹. Additionally, according to observations of Reuter's group²⁵, the Grimme scheme⁴⁸ used by Toyoda *et al.* results in stronger and shorter adsorbate-substrate bonds than the DFT-D implementation used in the present work.

Next, we consider the partial dissociation of PFP. Since for non-fluorinated acenes the largest reactivity is found for the central ring^{49,50}, we model the case that a single fluorine atom dissociates from the central ring of either the surface adsorbed or gas-phase PFP molecule according to



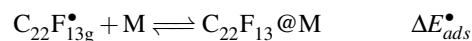
The calculated energies ΔE_{diss} are summarized in Tab. 1. The corresponding value for the gas phase is $\Delta E_{diss}(gas) = 5.4$ eV.

Obviously, the dissociation of surface adsorbed PFP requires considerably less energy than the corresponding reac-

Table 1 Adsorption and dissociation energies calculated within DFT-D as defined in the text.

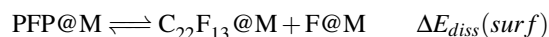
E / eV	Cu(111)	Ag(111)	Au(111)
ΔE_{ads}	-2.8	-1.7	-1.6
ΔE_{diss}	3.3	3.8	4.1
$\Delta E_{diss}(gas) - E_{diss}$	2.1	1.6	1.3
ΔE_{ads}^\bullet	-4.0	-2.7	-2.5
$\Delta E_{ads}^\bullet - \Delta E_{ads}$	-1.2	-1.0	-0.9
$\Delta E_{diss}(surf)$	-1.9	-0.1	0.4

tion in gas phase, in particular for Cu and Ag substrates. This is surprising, given the rather weak interaction between PFP and substrate. In order to better understand this phenomenon, we calculated the adsorption energy of the partially defluorinated PFP according to



Obviously, the energy released upon adsorption of the partially defluorinated PFP, ΔE_{ads}^\bullet , is of the order of one eV larger than ΔE_{ads} (see Tab. 1). This increase in adsorption energy is accompanied by a change in adsorption characteristics. As shown in Fig. 5, upon F dissociation, the formerly weakly physisorbed PFP forms a strong C-M bond, which is accompanied by a considerable distortion of the molecular adsorption geometry, leading to a bending of the aromatic backbone. This is consistent with our NEXAFS findings, which showed a notable change in dichroism. If one compares the energy difference $\Delta E_{ads}^\bullet - \Delta E_{ads}$ with the substrate-induced change in the dissociation energy ΔE_{diss} , one finds the same trend: The less noble the substrate the stronger the increase in adsorption energy and the stronger the decrease in dissociation energy. The above results show that the possibility of broken-bond healing provided by the coinage-metal substrate is largely responsible for the catalytic action observed experimentally. We mention, that a similar effect has recently been found to catalyse the polymerization of Tetraazaperopyrene on Cu(111).⁵¹

While the calculations so far allow for understanding the chemical trend, they certainly do not model the majority of dissociation events. It can be expected that the F dissociation followed by lateral diffusion has a lower activation energy than the immediate F desorption into gas phase. In order to elucidate the initial stages of this process we consider the reaction



for the case of the Ag(111) surface. In Fig. 6 we show the calculated energy landscape $\Delta E_{diss}(surf)$ seen by a dissociated fluorine moving laterally away from the PFP molecule.

The potential energy surface has been calculated by fixing the lateral position of the dissociated F atom as well as the two carbon position farthest away from this fluorine, while all remaining degrees of freedom were allowed to relax. As expected, we find the energy barrier for dissociating the F laterally considerably smaller than for a vertical reaction path, it amounts to 2.1 eV. Once this barrier is overcome, the originally PFP dissociated F atom adsorbs most favorably in three-fold coordinated bridge position. Finally, an energy gain of 0.1 eV is realized for dissociation on the Ag(111) surface. It is considerably larger on copper (1.9 eV, cf. Tab. 1), whereas energy is required (0.4 eV, cf. Tab. 1) to dissociate PFP on Au. This explains why the majority of PFP molecules on gold will desorb intactly upon heating, in contrast to Ag and Cu, where dissociation is thermodynamically more favoured.

Once, partially dissociated PFP molecules are covalently bonded to the Cu or Ag substrate, additional cleavage of fluorine will occur, eventually leading to an almost complete defluorination. Regarding the separated fluorine atoms, several reaction paths are conceivable. Comparing the corresponding standard enthalpy of formation of the various metal fluorides ($\Delta_f H_s^0(\text{CuF}) = -2.91$ eV Ref.⁵², $\Delta_f H_s^0(\text{AgF}) = -2.12$ eV Ref.⁵³, AuF not stable) indicates that they can be formed only on silver or copper. Alternatively, the desorbing F radical can further react with hydrogen (i.e. from covered walls of the vacuum vessel) leading to the formation of the stable HF ($\Delta_f H_g^0(\text{HF}) = -2.83$ eV Ref.⁵²) which could be detected in previous thermal desorption spectra of PFP films adsorbed on Ag(111).¹³ The fact that metal fluoride species were only observed in our XPS data for copper but not for silver (cf. Fig. 1e) is consistent with these values because only CuF is more stable than the most likely path of fluorine desorption upon heating.

4 Discussion

The present measurements show distinct differences in the chemical stability of PFP films on the various coinage metal surfaces. Though PFP is only weakly adsorbed on Au(111) this interaction exceeds the intermolecular cohesion and allows for a controlled thermal desorption of multilayers. The remaining nominal monolayer reveals neither any broadening of the π^* resonances in the C1s NEXAFS spectra as compared to the bulk data nor a change in the stoichiometry upon heating to temperatures of more than 500 K. Only a continuous decrease of the PFP related intensity occurs for temperatures above 450 K which is indicative for desorption of intact molecules. By contrast, on Cu(111) a significant defluorination takes place already during thermal desorption of multilayer films at about 430 K, which is accompanied by a reduced dichroism of the carbon edge NEXAFS signatures. This decomposition continues upon further heating until the

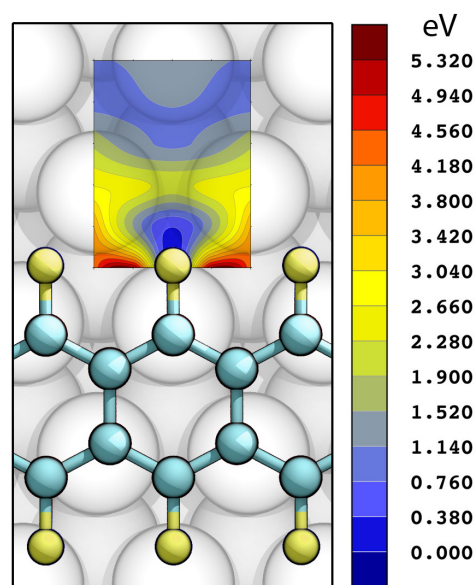


Fig. 6 Calculated potential energy surface of the lateral F dissociation from PFP on Ag(111), see text.

layer is almost completely defluorinated at 600 K leaving a fluorine-free carbon film behind. For comparison, a monolayer of the non-fluorinated pentacene adsorbed on Cu(110) can sustain heating to this temperatures without any degradation.¹² Interestingly, a noticeable degradation was also observed for PFP films on Ag(111) when heating above 440 K. As one would expect, this indicates that the reactivity of silver is in between that of Au and Cu and being strongest for copper. This observation is at variance with the findings of a previous DFT-based analyses of PFP monolayers adsorbed on the (111)-oriented surfaces of these three coinage metals,¹¹ where the largest adsorption energy was found for gold and the smallest one for copper. On the contrary, the trend found in the experimental data is well reproduced by the DFT-D calculations of the present study. By also considering chemical reactions at the molecule-metal interface it was possible to unravel the observed defluorination mechanism in our theoretical analysis. Though fluorine separation is a thermally activated process, the system benefits from an overall energy gain upon covalent C–M bonding of partially dissociated PFP molecules to the metal surface as well as the formation of metal fluorides in case of Cu and Ag substrates. Interestingly, in contrast to CuF no AgF related signal could be detected in the XPS data which suggests that fluorine is only weakly bound at the Ag(111) surface and may thermally desorb at temperatures where PFP becomes defluorinated. Additional measurements on PFP adsorbed on the stepped Ag(221) surface showed a reduced barrier for defluorination which occurs already at lower temperatures thus demonstrating the catalytic

effect of steps. The latter result is of particular relevance for device applications since electrodes in electronic devices are poly-crystalline and exhibit numerous defects so that defluorination is expected to occur already at lower temperatures slightly above room temperature. In this respect the barriers of decomposition obtained from theoretical analysis of the interaction of PFP with ideal, defect-free (111) surfaces should only be considered as an upper limit whereas real surfaces always exhibit defects which lower this barrier.

5 Conclusions

Large differences in the thermal and chemical stability of PFP thin films adsorbed on the coinage metal surfaces of Cu, Ag and Au were observed. Only on gold PFP desorbs without any noticeable decomposition, while Ag and Cu catalyse a partial defluorination leading to a distortion of the adsorption geometry. Our DFT-D calculations showed that even on the noble metal silver, defluorination and subsequent covalent binding of PFP to the metal are energetically favoured against desorption. The present study indicates that fluorinated aromatic hydrocarbons, though exhibiting interesting electronic properties such as n-type conduction and robustness against oxidation, might actually be less stable in contact with metal surfaces than their non-fluorinated analogues. It thus emphasizes the importance of not only characterizing possible energy level alignment with respect to the Fermi level of metal substrates but also analyzing the chemical stability to validate their use for organic electronic device applications.

Acknowledgements

We acknowledge the Helmholtz-Zentrum Berlin - Electron storage ring BESSY II for provision of synchrotron radiation at beam line HE-SGM and travel support as well as the HLRS Stuttgart and the Paderborn PC² for providing supercomputer time. We gratefully acknowledge financial support by the Friedrich-Ebert-Stiftung (TB) as well as the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SW and WGS).

References

- 1 J. E. Anthony, A. Facchetti, M. Heeney, S. R. Marder and X. W. Zhan, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 3876–3892.
- 2 B. J. Jung, N. J. Tremblay, M. L. Yeh and H. E. Katz, *Chemistry of Materials*, 2011, **23**, 568–582.
- 3 C. R. Kagan, A. Afzali and T. O. Graham, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 193505.
- 4 H. Sirringhaus, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 3859–3873.
- 5 F. D. Angelis, M. Gaspari, A. Procopio, G. Cuda and E. D. Fabrizio, *Chemical Physics Letters*, 2009, **468**, 193 – 196.
- 6 M. C. R. Delgado, K. R. Pigg, D. A. D. S. Filho, N. E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R. M. Osuna, J. Casado, V. Hernandez, J. T. L. Navarrete, N. G. Martinelli, J. Cornil, R. S. Sanchez-Carrera, V. Coropceanu and J. L. Bredas, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 1502.
- 7 Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, F. Sato and S. Tokito, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**, 8138.
- 8 N. Koch, A. Vollmer, S. Duhm, Y. Sakamoto and T. Suzuki, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 112.
- 9 N. Koch, A. Gerlach, S. Duhm, H. Glowatzki, G. Heimel, A. Vollmer, Y. Sakamoto, T. Suzuki, J. Zegenhagen, J. P. Rabe and F. Schreiber, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 7300.
- 10 S. Duhm, S. Hosoumi, I. Salzmann, A. Gerlach, M. Oehzelt, B. Wedl, T. L. Lee, F. Schreiber, N. Koch, N. Ueno and S. Kera, *Physical Review B*, 2010, **81**, 045418.
- 11 K. Toyoda, I. Hamada, K. Lee, S. Yanagisawa and Y. Morikawa, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 5767–5772.
- 12 S. Söhnchen, S. Lukas and G. Witte, *Journal of Chemical Physics*, 2004, **121**, 525–534.
- 13 J. Götzen, C. H. Schwalb, C. Schmidt, G. Mette, M. Marks, U. Hofer and G. Witte, *Langmuir*, 2011, **27**, 993–999.
- 14 D. Käfer and G. Witte, *Chemical Physics Letters*, 2007, **442**, 376–383.
- 15 D. P. Dilella, R. R. Smardzewski, S. Guha and P. A. Lund, *Surface Science*, 1985, **158**, 295–306.
- 16 S. Vijayalakshmi, A. Fohlsch, P. S. Kirchmann, F. Hennies, A. Pietzsch, M. Nagasono and W. Wurth, *Surface Science*, 2006, **600**, 4972–4977.
- 17 National Institute of Standards and Technology, *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, 2003.
- 18 M. Marks, C. Schmidt, C. H. Schwalb, T. Breuer, G. Witte and U. Höfer, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011.
- 19 G. Kresse and J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sci.*, 1996, **6**, 15.
- 20 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 6671.
- 21 G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, 1758.
- 22 W. G. Schmidt, K. Seino, M. Preuss, A. Hermann, F. Ortman and F. Bechstedt, *Appl. Phys. A*, 2006, **85**, 387.
- 23 M. Rohlfing and T. Bredow, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 266106.
- 24 N. Atodiresei, V. Caciuc, P. Lazić and S. Blügel, *Phys. Rev.*

- Lett.*, 2009, **102**, 136809.
- 25 E. R. McNellis, J. Meyer and K. Reuter, *Phys Rev B*, 2009, **80**, 205414.
- 26 G. Mercurio, E. R. McNellis, I. Martin, S. Hagen, F. Leyssner, S. Soubatch, J. Meyer, M. Wolf, P. Tegeder, F. S. Tautz and K. Reuter, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **104**, 036102.
- 27 C. Thierfelder, M. Witte, S. Blankenburg, E. Rauls and W. Schmidt, *Surf. Sci.*, 2011, **605**, 746.
- 28 F. Ortmann, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 186101.
- 29 F. Ortmann, F. Bechstedt and W. G. Schmidt, *Phys. Rev. B*, 2006, **73**, 205101.
- 30 M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **92**, 246401.
- 31 P. Lazić, N. Atodiresei, M. Alaei, V. Caciuc, S. Blügel and R. Brako, *Comp. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 371.
- 32 D. G. de Oteyza, Y. Wakayama, X. Liu, W. Yang, P. L. Cook, F. J. Himpsel and J. E. Ortega, *Chemical Physics Letters*, 2010, **490**, 54–57.
- 33 A. Hinderhofer, U. Heinemeyer, A. Gerlach, S. Kowarik, R. M. J. Jacobs, Y. Sakamoto, T. Suzuki and F. Schreiber, *Journal of Chemical Physics*, 2007, **127**, 194705.
- 34 T. Breuer and G. Witte, *Physical Review B*, 2011, **83**, 155428.
- 35 M. L. M. Rocco, M. Haeming, D. R. Batchelor, R. Fink, A. Scholl and E. Umbach, *Journal of Chemical Physics*, 2008, **129**, 074702.
- 36 J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer, 1992.
- 37 D. Käfer, L. Ruppel and G. Witte, *Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 085309.
- 38 C. Mainka, P. S. Bagus, A. Schertel, T. Strunskus, M. Grunze and C. Wöll, *Surface Science*, 1995, **341**, L1055–L1060.
- 39 K. Weiss, S. Gebert, M. Wuhn, H. Wadepohl and C. Wöll, *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum Surfaces and Films*, 1998, **16**, 1017–1022.
- 40 A. C. Liu, J. Stöhr, C. M. Friend and R. J. Madix, *Surface Science*, 1990, **235**, 107–115.
- 41 Q. Chen, A. J. McDowall and N. V. Richardson, *Langmuir*, 2003, **19**, 10164–10171.
- 42 J. Götzen, S. Lukas, A. Birkner and G. Witte, *Surface Science*, 2011, **605**, 577–581.
- 43 M. Zharnikov and M. Grunze, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2002, **20**, 1793–1807.
- 44 Y. Zubavichus, M. Zharnikov, A. Shaporenko, O. Fuchs, L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, J. D. Denlinger and M. Grunze, *Journal of Physical Chemistry A*, 2004, **108**, 4557–4565.
- 45 P. Feulner, T. Niedermayer, K. Eberle, R. Schneider, D. Menzel, A. Baumer, E. Schmich, A. Shaporenko, Y. Tai and M. Zharnikov, *Physical Review Letters*, 2004, **93**, 178302.
- 46 Y. Zubavichus, O. Fuchs, L. Weinhardt, C. Heske, E. Umbach, J. D. Denlinger and M. Grunze, *Radiation Research*, 2004, **161**, 346–358.
- 47 A. Turchanin, D. Kafer, M. El-Desawy, C. Wöll, G. Witte and A. Golzhauser, *Langmuir*, 2009, **25**, 7342–7352.
- 48 S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, 2006, **27**, 1787.
- 49 E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press, 1964.
- 50 P. V. Schleyer, M. Manoharan, H. J. Jiao and F. Stahl, *Organic Letters*, 2001, **3**, 3643–3646.
- 51 S. Blankenburg, E. Rauls and W. G. Schmidt, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 3266.
- 52 M. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables 2 Volume-Set (Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographs)*, American Institute of Physics, 1998.
- 53 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. D. R. Lide, CRC Press, 89th edn., 2008–2009.

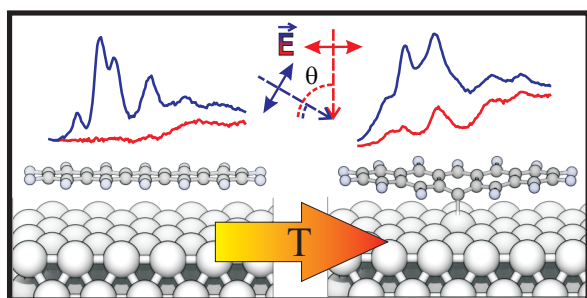


Fig. 7 TOC: Temperature dependent XPS- and NEXAFS-measurements of perfluoropentacene thin films on coinage metals reveal a catalytic defluorination on silver and copper which is well explained by accompanied van der Waals corrected DFT calculations.

10 Anhang II - Auswertung von NEXAFS-Spektren

Dieser Anhang soll eine Hilfestellung bei der Auswertung von NEXAFS Spektren sein und zudem ausführlicher als im Hauptteil die Auswertung der F1s-Spektren erklären. Dazu werden in kurzer Form alle notwendigen Schritte vorgestellt. Im Hinblick auf die zugrunde liegenden physikalischen Prozesse sei auf Kap. 2 dieser Arbeit verwiesen. Es wird von einer mindestens dreizähligen Symmetrie des Substrats ausgegangen. Isotrope Substrate sind damit eingeschlossen. Niedrigere Symmetrien (z.B. von regelmäßig gestuften Oberflächen) erfordern eine explizite Beachtung des Azimuts wie in [6] beschrieben.

Aufbereitung der Rohdaten

Um die Rohdaten quantitativ auswerten zu können sind zunächst folgende Schritte notwendig:

- Energiekalibrierung anhand des charakteristischen Kohlenstoffsignals eines verunreinigten Goldnetzes, welches fester Bestandteil des Strahlengangs ist (siehe Abb. 48). Das am Goldnetz gemessene Signal ist letztlich nichts anderes als ein im *TEY* gemessenes C1s-NEXAFS Spektrum der durch lange Bestrahlung graphitisierten Kohlenstoffverunreinigungen auf dem Netz. Aufgrund der Messung als negativer Photostrom ist das Spektrum an der x-Achse gespiegelt. Das entsprechende Signal liegt bei 284,9 eV. Die genaue Bestimmung der Abweichung dieses Signals von 284,9 eV erfolgt am besten über einen Fit der Resonanz. Die Energieskala muss so verschoben werden, dass das Dip-Signal wieder auf 284,9 eV zu liegen kommt. Diese Energiekalibrierung sollte für jedes einzelne Spektrum anhand des simultan gemessenen Dip-Signals erfolgen. Für an der F1s-Kante gemessene Spektren kann die Abweichung über die Bragg Gleichung aus der Abweichung an der C1s-Kante berechnet werden: $n\lambda = 2d\sin(\theta)$, wobei $n = 1$ und d der Linienabstand des Gitters ist (1500 l/mm). Dabei sollen die extrem kleinen Winkel, die in der Rechnung auftreten, nicht irritieren, die Kombination aus einem geätzten Gitter und Röntgenstrahlung erfordert eine extrem große Winkelgenauigkeit, die der Monochromator aber zu leisten vermag.
- Anfangsnormierung des Spektrums. Das bedeutet, dass das Spektrum $M(E)$ durch die Intensität bei 270 eV dividiert wird, was dazu führt, dass apparative Einflüsse

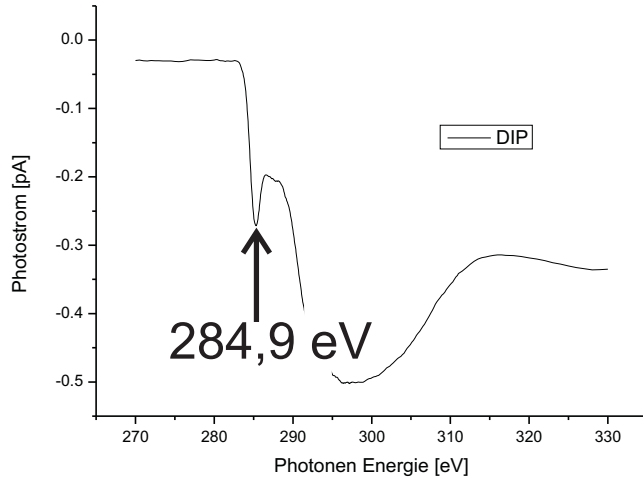


Abbildung 48: Der simultan zu jedem C1s-Spektrum aufgezeichnete Photostrom des Goldnetzes weist einen charakteristischen „Dip“ auf, der zur Energiekalibrierung genutzt wird.

wie die Größe des Ringstroms, oder die Empfindlichkeit des Detektors entfernt werden.

- Entfernung von Einflüssen des Substrats durch Division des Spektrums durch das Spektrum des sauberen Substrats: $\frac{M(E)}{T(E)}$. Danach wird das Vorkantensignal (Intensität vor der ersten Resonanz) durch $\frac{M(E)}{T(E)} - 1$ auf Null normiert. Sollte das Vorkantensignal anschließend nicht konstant sein ist eine Anpassung der Transmission erforderlich [76]. Die Transmission selbst wird aus mehreren gemittelten Spektren des sauberen Substrats gewonnen, Vorkantennormierung und Energiekalibrierung erfolgen wie für jedes andere Spektrum auch. Im Falle von Multilagenfilmen entfällt dieser Schritt, da aufgrund der großen Oberflächensensitivität Einflüsse der Oberfläche nicht mehr sichtbar sind.
- Normierung des Spektrums $\frac{M(E)}{T(E)} - 1$ am Ende auf 1, um ein Spektrum in Einheiten des Kantensprungs zu erhalten. Also im Fall von Kohlenstoff $\frac{M(330\text{ eV})}{T(330\text{ eV})} - 1 = 1$.

Das so erhaltene Spektrum ist nun mit, an anderen Apparaturen gemessenen Spektren vergleichbar und wird durch die folgenden Schritte quantitativ ausgewertet.

Es sollen zwei Fälle unterschieden werden. Zuerst wird die Auswertung der π^* -Resonanzen eines C1s-Spektrums am Beispiel BT beschrieben, der häufigste und einfachste Fall. Danach wird die Vorgehensweise an der Fluor-K-Kante beschrieben.

Auswertung der C1s- π^* -Resonanzen von BT

Ursprung der ersten π^* -Resonanzen von BT ist die Anregung C1s \rightarrow LUMO, wobei die unterschiedlichen Anfangszustände C(C) und C(S), wie in Abb. 6 gezeigt, zu einer Aufspaltung des Signals führen. Da die Peaks sehr scharf sind, wird die Breite der Signale durch die Auflösung begrenzt, sodass Gauss-Peaks zum Fit verwendet werden. Die Summe der Flächen der so gefitteten Peaks wird anschließend für die quantitative Auswertung benötigt. Das LUMO ist wie bei praktisch allen aromatischen Systemen ein Vektor-Typ-Orbital (vgl. Abb. 5), dessen Übergangsdipolmoment (**N**) senkrecht auf der Molekülebene steht. Eine Möglichkeit der Auswertung ist es, den theoretischen Verlauf der NEXAFS-Formel $I_{\pi^*} \propto \frac{1}{2}(P \cos^2 \theta (3 \cos^2 \alpha - 1) + 1 - \cos^2 \alpha)$ ²⁷ für verschiedene Winkel α zu plotten und unter Verwendung eines gemeinsamen Skalierungsfaktors die Messpunkte (Flächen der gefitteten Peaks) damit „per Auge“ zu vergleichen. Wesentlich genauer kann der Winkel bestimmt werden, indem die quadratische Abweichung zwischen Messwerten und Theoriekurve minimiert wird unter Variation des Skalierungsfaktors sowie des Winkels α . Abbildung 49 zeigt diese Vorgehensweise anhand eines Excel-sheets unter Verwendung des Excel-solvers. Um die Güte des Fits bewerten zu können, ist es sinnvoll I gegen $\cos^2 \theta$ zu plotten, um eine Gerade zu erhalten.

Der erhaltene Winkel ist der Winkel des Übergangsdipolmomentes zur Oberflächennormalen. Im vorliegenden Fall der π^* -Resonanz, also ebenso der Winkel der Molekülebene zur Oberfläche.

Fit von F1s-Resonanzen am Beispiel PFP (vgl. Kap. 6)

Im Falle des hier betrachteten Systems ist die Situation deutlich komplizierter, da zunächst nichts über das Spektrum bekannt ist. Im folgenden ist die Auswertung der in Kap. 6 gezeigten Daten in verkürzter Form dargestellt.

Anhand des in Abb. 46 gezeigten Vergleichs wurde geschlossen, dass es sich im wesentlichen um σ^* -Resonanzen handeln muss, da der Dichroismus für PFP/HOPG an F1s invers zu C1s- π^* ist. So wurde mit einem Fit der Datenpunkte zwischen 686 eV und 700 eV begonnen, der vier Gauss-Peaks einhielt. Randbedingung war zunächst nur, dass mit steigender Energie die Halbwertsbreite nicht abnehmen darf. Fittet man die drei in Abb. 47 gezeigten Spektren auf diese Weise, fällt schon ohne quantitative Auswertung

²⁷P=Polarisationsgrad, an HE-SGM 0,91, θ = Einfallswinkel der Strahlung relativ zur OF, $\alpha = \angle(N, e_z)$ also $\alpha=90^\circ$ aufrecht stehendes Molekül vgl. [6].

auf, dass der Dichroismus der ersten Resonanz invers zu dem der restlichen Resonanzen ist. Die naheliegende Vermutung, dass es sich hier um eine zunächst übersehene π^* -Resonanz handelt, wurde später in der quantitativen Auswertung bestätigt, da der Dichroismus im endgültigen Fit sehr gut mit dem Dichroismus der $C1s$ - π^* -Resonanzen übereinstimmt. Der Dichroismus und damit die Intensitätsverhältnisse der Peaks untereinander sind für verschiedene Einfallswinkel, Orientierungen und Polymorphismen unterschiedlich und können nicht als fixe Parameter bestimmt werden. Für alle Orientierungen und Polymorphismen sollten aber Anzahl, Positionen und Halbwertsbreiten der Peaks gleich sein. Der nächste Schritt bestand also darin, eine aus mehreren Gauss-Peaks zusammengesetzte Funktion der Form

$$I = \sum_i^n a_i \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E_{ph} - (x_c + s_i)}{w_i} \right)^2}$$

zu finden, mit der die Spektren aller Proben unter allen Winkeln gleichermaßen gefittet werden können. Dazu wurden zuerst die Parameter n (Anzahl der Peaks) sowie s (Abstand der Peaks vom ersten Peak) und w (Breite der Peaks) für ein Spektrum PFP/HOPG 30° bestimmt. Danach wurde der Fit unter Erhaltung dieser Parameter bei gleichzeitiger Variation der relativen Intensitäten a_i auf das 90° Spektrum des selben Systems angewendet. Es ergaben sich deutliche Abweichungen, daher wurden weitere Gaussfunktionen hinzugefügt. Danach wurde der für das 90° -Spektrum optimierte Fit wieder auf das 30° -Spektrum angewendet. Mit einer Gesamtzahl von sechs Peaks wurden Fits der Spektren der PFP/HOPG-Serie (30° , 55° , 70° und 90°) so lange zyklisch iteriert, bis die optimalen Parameter a_{1-6} , s_{1-6} sowie w_{1-6} gefunden waren, wobei $w_3 = w_4 = w_5 = w_6$ gewählt wurden, um die Zahl der freien Parameter zu reduzieren. Danach wurde die Datenbasis auf Messungen an PFP/SiO₂ und PFP/Au(111) ausgeweitet, bis für alle Parameter a_{1-6} , s_{1-6} sowie w_{1-6} eine konsistente Lösung gefunden wurde. Es zeigte sich, dass die Amplitude der dominanten Resonanz A (vgl. Abb. 46) drei Beiträge enthält (siehe Abb. 47). Zur quantitativen Analyse müssen der Beitrag von Peak zwei und drei aber nicht separat betrachtet werden, da beide den gleichen Dichroismus zeigen. Der Dichroismus der ersten, π^* -artigen Resonanz muss allerdings in die Auswertung einfließen, da dieser anders verläuft. Wie in Kap. 6 diskutiert, zeigte sich bei der quantitativen Analyse durch Vergleich mit den $C1s$ -Spektren, dass der π^* -Einfluss auf die Intensität von A größer ist, als anhand des ersten π^* -Peaks zu er-

warten, woraus geschlossen wurde, dass im vorgestellten Fit eine weitere π^* -Resonanz zwischen dem ersten und zweiten Peak liegen muss. In der folgenden Auswertung wird dieser Anteil quantitativ bestimmt.

Dichroismus der F1s-Resonanzen

Die Gesamtintensität eines Peaks, der sich aus mehreren überlagerten Anregungen zusammensetzt, kann als Summe der einzelnen Anregungen betrachtet werden:

$$I_A \propto \sum_i (\mathbf{E} \bullet o_i \mathbf{O}_i)^2$$

wobei \mathbf{E} der elektrische Feldvektor ist und \mathbf{O}_i die Übergangsdipolmomente (mit Betrag 1) und deren Gewichtungsfaktoren o_i sind.

Ausgehend davon, dass Resonanz A aus Anregungen in die antibindenden C–F- σ^* -Orbitale sowie einem π^* -Anteil besteht, müssen also die Beiträge der σ^* -Übergangsdipolmomente \mathbf{M} , \mathbf{La} , \mathbf{Lb} und der π^* -Beitrag \mathbf{N} betrachtet werden (vgl. Abb. 47). Die relativen Gewichtungsfaktoren o_i für die σ^* -Momente können anhand der Häufigkeit der entsprechenden Bindungen abgezählt werden (5:1:1). Den Gewichtungsfaktor von \mathbf{N} gilt es zu bestimmen. Die Orientierungen der Vektoren können ausgehend von der Kristallstruktur bestimmt werden. Da die Moleküle in der Einheitszelle parallel angeordnet sind, genügt es im Falle von PFP/HOPG, ein Molekül zu betrachten. Zunächst wurden die in Abb. 47 eingezeichneten Vektoren für ein in der x-y-Ebene liegendes Molekül festgelegt. Danach wurden mit Mathematica analytische Lösungen für den jeweiligen Winkel der einzelnen Vektoren zum Normalenvektor der Probenoberfläche \mathbf{e}_z nach Rotation um die x- und y-Achse berechnet (siehe Mathematica Auszug Abb. 50). Damit hat man das Handwerkszeug, das bereits für C1s- π^* -Resonanzen verwendete Verfahren nun auf die Summe von vier verschiedenen Anregungen anzuwenden (Abb. 51), wobei statt eines Winkels α jetzt die beiden Winkel α_x und β_y als Parameter auftreten, die die Drehungen um die beiden Achsen beschreiben. Der zu bestimmende freie Parameter o_N (das Gewicht der π^* -Resonanz) wurde nun bestimmt, indem die Orientierung von \mathbf{N} anhand der C1s-Messungen bestimmt und festgesetzt wurde. Anhand der winkelabhängigen Spektren der neuen Messmethode (vgl. Kap. 6) wurde o_N so zu 1,7 bestimmt womit der π^* -Anteil zu Resonanz A fast 20% beträgt.

Überprüfung des Modells durch Erweiterung auf einen anderen Kristallpolymorph

Da die Orientierung des Moleküls in der vorgestellten Auswertung festgelegt wurde, um den Beitrag von N zu bestimmen, ist bisher nicht gezeigt, dass die Zuordnung der σ^* -Resonanzen richtig ist. Eine falsche Zuordnung würde bisher nur einen falschen Wert für o_N liefern, der Fit an die experimentellen Daten würde aber dennoch funktionieren. Daher war es notwendig, dass Modell unter Verwendung der ermittelten Gewichtungsfaktoren an einem zweiten System zu testen. Ideal geeignet ist dazu PFP/SiO₂, da hier durch das stehende Wachstum und die andere Kristallstruktur eine gänzlich andere Ausrichtung der Moleküle vorliegt. Nun gibt es zwei Moleküle die betrachtet werden müssen, da der Herringbone Winkel $\approx 90^\circ$ beträgt, die Moleküle in der Einheitszelle also senkrecht zueinander stehen. Wenn das anhand PFP/HOPG aufgestellte Modell mit einem Gewichtungsfaktor $o_N = 1,7$ korrekt ist, müssen sich die PFP/SiO₂ allein durch Hinzufügen eines zweiten Moleküls, aber ohne Variation von o_N fitten lassen. Nur wenn das Ergebnis dieses Fits unter Freigabe der Winkel α und β zur gleichen Orientierung wie die C1s-Auswertung und die Analyse der Kristallstruktur führt, kann das Modell als zutreffend bezeichnet werden.

Die Erweiterung des Modells erfolgte durch Hinzufügen eines zweiten Moleküls in die Auswertung. Da in der Betrachtung über die Beiträge der separaten Übergangsdipolmomente summiert wird, kann auch das zweite Molekül in den Ursprung gelegt werden, was die Lösung deutlich vereinfacht. Tatsächlich können unter Annahme eines Winkels von 90° zwischen den Molekülen weiterhin die Vektoren **M1** und **N2** sowie **M2** und **N1** (die Zahl gibt das Molekül an) unter Summation der Gewichtungsfaktoren zusammengefasst werden, da sie parallel liegen. Damit ergibt sich die in Abb. 50 gezeigte Analyse der Dipolmomente der PFP/SiO₂-Struktur. Als weitere Summanden in das Excel-sheet eingetragen konnten nun die experimentellen Daten gefittet werden. Als Ergebnis erhält man keine eindeutige Lösung, da die Gesamtintensität unabhängig von der Drehung um e_x ist. Anhand der Kristallstruktur kann man aber sehen, dass bei der mit XRD gefundenen [001]-Orientierung die Vektoren **N1** und **N2** den gleichen Winkel zur Oberflächennormalen einschließen. Unter der Randbedingung $|\mathbf{N1} \bullet \mathbf{e_z}| = |\mathbf{N2} \bullet \mathbf{e_z}|$ ergibt sich schließlich:

Methode	XRD	π^* -C1s	π^* -F1s	σ^* -F1s
$\angle(\mathbf{N1}, \mathbf{e_z})$	$80^\circ \pm 1^\circ$	$78^\circ \pm 5^\circ$	$81^\circ \pm 7^\circ$	$75^\circ \pm 7^\circ$

Das Modell liefert also quantitativ richtige Ergebnisse.

freie Parameter

Skalierungsfaktor

1	Quantitative Winkelauswertung:												
2													
3											experimentell	$\theta / ^\circ$	integrierte Fläche
4												30	0,2411
5												55	0,3575
6												70	0,3850
7												90	0,4300
8													
9													
10													
11													
12												30	3,8922
13												55	5,7708
14												70	6,2139
15												90	6,9405
16	Variable					α							
17	Einfalls- winkel θ					vec, $\rho=3$		Theorie mit Skal	Experiment	quadr. Abweichung			
18	0					0,1636		0,16089		0			
19	1					0,1638		0,16113		0			
20	2					0,1642		0,16153		0			
21	3					0,1648		0,16209		0			
22	4					0,1655		0,16281		0			
23	5					0,1664		0,16369		0			
24	6					0,1675		0,16472		0			
25	7					0,1687		0,16591		0			
26	8					0,17		0,16726		0			
27	9					0,1716		0,16876		0			
28	10					0,1732		0,17041		0			
29	11					0,1751		0,1722		0			
30	12					0,177		0,17415		0			
31	13					0,1792		0,17624		0			
32	14					0,1814		0,17847		0			
33	15					0,1839		0,18084		0			
34	16					0,1864		0,18334		0			
35	17					0,1891		0,18598		0			
36	18					0,1919		0,18875		0			
37	19					0,1948		0,19165		0			
38	20					0,1979		0,19466		0			
39	21					0,2011		0,1978		0			
40	22					0,2044		0,20106		0			

exp. Daten

Abweichung

theor. Intensitätsverl.
für Winkel

Summe dieser Spalte ist Zielzelle
der solver Minimum-Suche

Abbildung 49: Screenshot des zur quantitativen Auswertung der BT-Spektren verwendeten Excel-sheets.

```

rotXm[a_] =  $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos[a] & -\sin[a] \\ 0 & \sin[a] & \cos[a] \end{pmatrix};$ 

rotYm[b_] =  $\begin{pmatrix} \cos[b] & 0 & \sin[b] \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin[b] & 0 & \cos[b] \end{pmatrix};$ 

rotZm[c_] =  $\begin{pmatrix} \cos[c] & -\sin[c] & 0 \\ \sin[c] & \cos[c] & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$ 

M1 = TDM2
M2 = TDM1
TDM1 = {0, 0, 1}
TDM2 = {0, 1, 0}
La1 = rotZm[-60 °] . M1
Lb1 = rotZm[-120 °] . M1
La2 = rotYm[-60 °] . M2
Lb2 = rotYm[-120 °] . M2

FullRot[a_, b_] = rotYm[b] . rotXm[a]

Winkel[a_, b_, X_] = ArcCos[(FullRot[a, b] . X)[[3]]]

Winkel[a, b, M1]
Winkel[a, b, TDM1]
Winkel[a, b, La1]
Winkel[a, b, Lb1]

ArcCos[Cos[b] Sin[a]]
ArcCos[Cos[a] Cos[b]]
ArcCos[ $\frac{1}{2} \cos[b] \sin[a] - \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin[b]$ ]
ArcCos[ $-\frac{1}{2} \cos[b] \sin[a] - \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin[b]$ ]

Winkel[a, b, M2]
Winkel[a, b, TDM2]
Winkel[a, b, La2]
Winkel[a, b, Lb2]

ArcCos[Cos[a] Cos[b]]
ArcCos[Cos[b] Sin[a]]
ArcCos[ $\frac{1}{2} \cos[a] \cos[b] + \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin[b]$ ]
ArcCos[ $-\frac{1}{2} \cos[a] \cos[b] + \frac{1}{2} \sqrt{3} \sin[b]$ ]

```

Abbildung 50: Mathematica Skript zur Berechnung der Vektoren, mit denen die Übergangsdipolmomente beschrieben wurden. Da **N** vom Programm belegt ist, heißen die π^* -Übergangsdipolmomente **TDM**. Für PFP/HOPG werden nur die Vektoren **M1**, **La1**, **Lb1** sowie **TDM1** benötigt, da nur ein Molekül betrachtet werden muss.

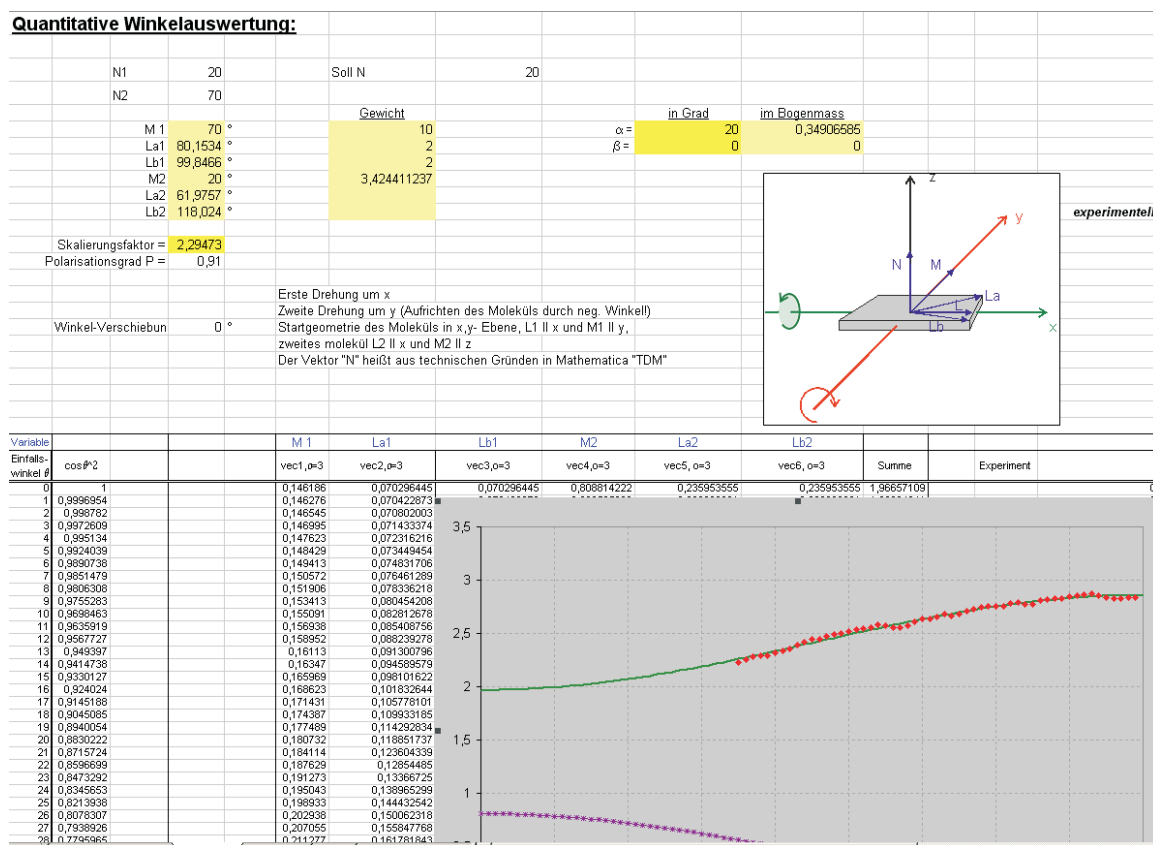


Abbildung 51: Screenshot des zur quantitativen Auswertung von PFP-Spektren verwendeten Excel-sheets.

Danksagung

„Da...das kann nur einer alleine.“

(Schlucke)

Die Erstellung einer Doktorarbeit ist, im Gegensatz zur Ansicht mancher bayrischer Politiker, eine Aufgabe für eine Person. Dennoch habe ich in den vergangenen Jahren auf eine Vielzahl von Unterstützern bauen können, denen ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

Mein Dank gebührt zunächst meinem Betreuer Prof. Dr. Gregor Witte, der mir die Möglichkeit zur Promotion in seiner Gruppe gegeben hat. Beim Aufbau einer neuen Gruppe zu helfen, war für mich eine sehr spannende und ungemein lehrreiche Erfahrung, die mir in der Zusammenarbeit mit Gregor viel Freude bereitet hat. Besonders bedanken möchte ich mich für das große Interesse an meiner Arbeit und der damit verbundenen Bereitschaft, *jederzeit* die neuesten Erkenntnisse, aufkommende Fragen oder auch technische Schwierigkeiten zu besprechen.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Michael Gottfried für die Erstellung des Zweitgutachtens bedanken sowie bei Prof. Dr. Reinhard Noack und Prof. Dr. Peter Jacob für die Bereitschaft in meiner Prüfungskommission mitzuarbeiten.

Viele Projekte sind zu groß, um sie allein zu stemmen. Daher, und weil es am meisten Spaß macht im Team zu arbeiten, sind einige Projekte in Kooperation mit Mitgliedern anderer Arbeitsgruppen entstanden. Für die fruchtbare Zusammenarbeit möchte ich mich bei Prof. Dr. Gero Schmidt, Prof. Dr. Ulrich Höfer, Gerson Mette und Manuel Marks bedanken. Mein Dank gilt auch Dr. Alexei Nefedov und Andreas Lippitz für ihre Unterstützung bei den vielen Messzeiten am BESSY. Besonders hervorheben möchte ich noch einmal Manuel Marks, mit dem die stetige Zusammenarbeit besonders im letzten Jahr, nicht nur sehr produktiv und lehrreich war, sondern vor allem auch durch außer-fachlichen Austausch zur seelischen Gesundheit beigetragen hat. Für die quantenchemischen Rechnungen an fluorierten Thiolen möchte ich Dr. Alexander Witt danken. Ich vermute, dass es nur wenige Fälle wie diesen gibt, in denen Kindergartenfreunde 26 Jahre später, gemeinsam eine wissenschaftliche Publikation veröffentlichen.

Den wissenschaftlichen Alltag hat die Zusammenarbeit mit den Freunden und Kollegen der Arbeitsgruppe Molekulare Festkörperphysik bestimmt. Zunächst gilt hier mein

Dank den langjährigen Kollegen Mira El Helou und Dr. Jan Götzen, mit denen ich den Weg aus Bochum nach Marburg angetreten habe. Auch allen anderen jetzigen und früheren Mitgliedern der Arbeitsgruppe MolFk danke ich für die gute Zusammenarbeit und das tolle, von gegenseitiger Unterstützung geprägte, Arbeitsklima. Hervorzuheben sind hier Tobias Breuer und Peter Osswald, mit denen mich schon bald nach meiner Ankunft in Marburg ein persönliches Verhältnis verband, und auf die ich mich stets verlassen konnte. Besonderen Dank verdient auch der im wahrsten Sinne des Wortes *unermüdliche* Einsatz der BESSY-Crew, die in Tag-, Nacht-, Wochenend- und Endlos-Schichten phantastische Arbeit geleistet hat.

Eine experimentelle Arbeit ist immer auf technische Unterstützung angewiesen. Dies gilt besonders, wenn viele Anlagen vor Beginn des ersten Experiments aufgebaut und manche sogar erst geplant werden müssen. Die Zusammenarbeit mit der Elektronikwerkstatt $\overline{\text{E}\Phi\text{MR}}$ und der Feinmechanischen Werkstatt kann ich in diesem Zusammenhang nur als hervorragend bezeichnen und möchte mich dafür herzlich bedanken. Persönlich nennen möchte ich Dr. Matthias Born und Carsten Schindler, deren Begeisterung für die gemeinsame Lösung technischer Probleme soviel Freude bereitet, dass man sich freut mit einem defekten Gerät in der Hand an ihre Tür zu klopfen.

Entscheidend zur Lesbarkeit und Verständlichkeit der Arbeit haben die fleißigen Korrekturleser beigetragen, denen ich dafür herzlich danke. Besonders Tobias Breuer hat geholfen, dem Leser die größten Steine aus dem Weg zu räumen. Für fachliche Anmerkungen zu einzelnen Kapiteln danke ich weiterhin Manuel Marks, Michael Klues sowie Paul Rotter. Für sprachliche Korrekturen danke ich der Germanistikabteilung Dominique Frowein und Dana Kiesecker.

Meinen Freunden in der nicht-wissenschaftlichen Welt danke ich herzlich dafür, dass sie per Skype oder am Wochenende dafür gesorgt haben, dass ich nicht zum Wissenschaftler im Elfenbeinturm wurde, sondern stets gute Erdung erfuhr.

Meinen Eltern Doris und Friedel Schmidt und meinen Großeltern Ruth und Theo Rehling danke ich von Herzen für die unbedingte Unterstützung, die ich durch sie erfahren habe. Ohne Euch hätte ich es nicht geschafft.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Verlobten Dominique Frowein dafür bedanken, dass sie während meines gesamten Studiums und insbesondere während der Zeit der Promotion immer für mich da war. Trotz der vielen Überstunden im Labor und schließlich sogar der räumlichen Trennung durch meinen Umzug nach Marburg, hast Du immer zu mir gehalten. Dafür bin ich unendlich dankbar.

Wissenschaftlicher Werdegang

Christian Schmidt

geb. am 19. Juni 1983 in Wermelskirchen

- | | |
|-------------------|---|
| 06/2002 | Städt. Gymnasium Wermelskirchen, <i>Allgemeine Hochschulreife</i> |
| 10/2003 – 08/2006 | Ruhr-Universität Bochum, <i>B. Sc. Chemie</i>
Bachelorarbeit am Lehrstuhl Anorganische Chemie I, Prof. Dr. Fischer,
betreut durch PD Dr. Rochus Schmid |
| 10/2006 – 09/2008 | Ruhr-Universität Bochum, <i>M. Sc. Chemie</i>
Masterarbeit am Lehrstuhl Physikalische Chemie I, Prof. Dr. Wöll,
betreut durch Prof. Dr. Witte |
| 10/2008 – 07/2012 | Philipps-Universität Marburg, <i>Dr. rer. nat.</i>
Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand
in der Arbeitsgruppe Molekulare Festkörperphysik
Doktorvater: Prof. Dr. Gregor Witte |